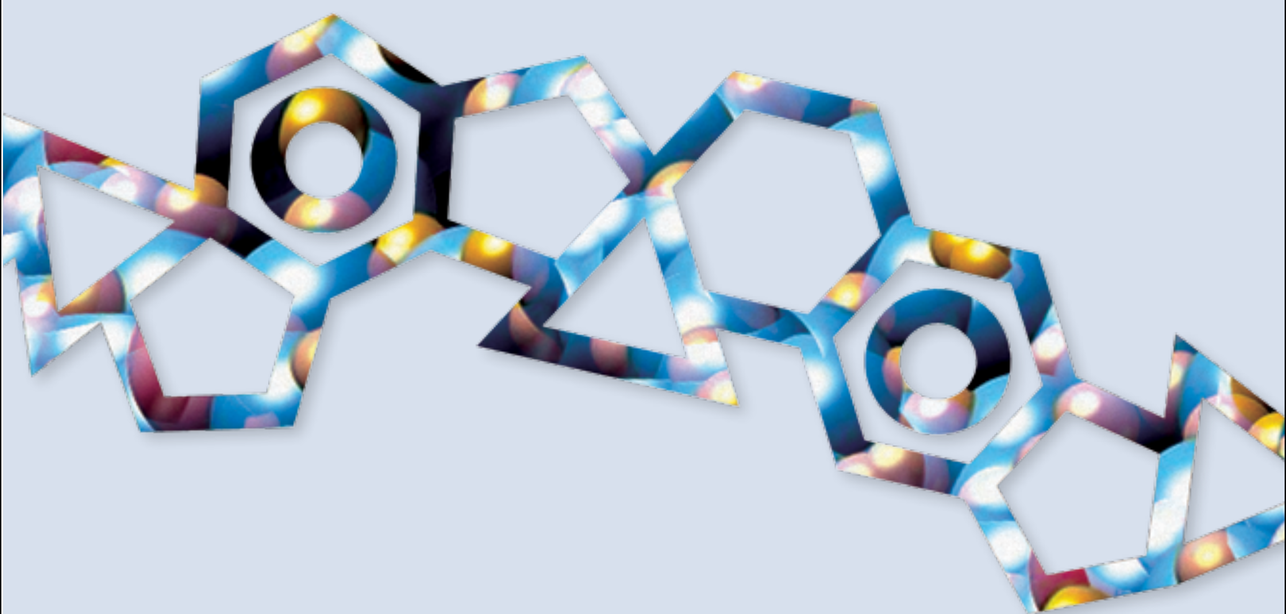
BASISKEMI B

HELGE MYGIND · OLE VESTERLUND NIELSEN · VIBEKE AXELSEN



HAASE & SØNS FORLAG



Helge Mygind, Ole Vesterlund Nielsen og Vibeke Axelsen:
Basiskemi B
© forfatterne og Haase & Søns Forlag as 2010
Typografisk tilrettelæggelse, omslagsdesign og tegninger:
Carsten Valentin, Valentin Design
Figur s. 286 er omtegnet efter Haldor Topsøe A/S: *Kunstgødning og ammoniak*, 2009: s. 300 efter *NPO-redegørelsen*, Miljøministeriet, 1984
Data i grundstoffernes periodesystem er fra Pure and Applied Chemistry 81, s. 11-13
Sat med ITC Legacy Serif og ITC Legacy Sans og trykt hos AKA-Print, Århus
1. ebogsudgave 1. oplag 2010
ISBN 978-87-559-5006-1 (e-bog)

Fotos af laboratorieopstillinger: s. 8, 22, 56, 57, 163, 169, 224ø, 224m, 224n, 248ø, 249ø, 293ø, 293m, 293n: Anders Clausen © Haase & Søns Forlag. *Øvrige fotos*: s. 6, 7, 13, 14, 19, 23 tv, 23th, 25ø, 25n, 28, 37ø, 37n, 44, 64, 72, 74, 75, 79, 81, 84, 116, 119, 124, 142, 160, 161, 168n, 170ø, 172n, 174, 181ø, 192, 210, 211, 214, 226ø, 226n, 227ø, 242, 250, 251, 256ø, 257n, 262, 263ø, 264n, 265, 266, 269, 273, 280, 281, 298: FOCI IMAGE LIBRARY; s. 67, 246, 263n, 274: Polfoto; s. 26, 34, 41, 102, 104, 120, 139, 146, 148, 166n, 168ø, 170n, 180n, 204, 208, 220th, 237, 243, 248n, 256, 259, 264ø, 267n, 287: forlagsarkiv; s. 96, 159ø, 159n, 166ø, 172ø, 172m, 180ø, 220tv, 220m, 228, 232, 249n, 257ø, 258, 267ø, 275, 276, 278, 304ø, 304n: Wikimedia; s. 181: Uszott Szembe; s. 227n: emilies-hjoerne.blogspot.com; s. 254: picasaweb/Finn; s. 260: Ole Vesterlund Nielsen; s. 261: John Fowlie; s. 268, 296: Scanpix; s. 276ø: The Compulsive Recycler; s. 283: Janet Phillips; s. 290: Burrup Fertilisers Ammonia Plant. For enkelte illustrationers vedkommende har det været umuligt at finde frem til den retmæssige copyrightindehaver. Såfremt ophavsretten herved er blevet krænket, er det sket utilsigtet, og retmæssige krav vil ved henvendelse til forlaget blive honoreret, som var en aftale på forhånd indgået.

Kopiering fra denne bog er kun tilladt ifølge aftale med Copydan.

Titler i serien
BASISKEMI

Basiskemi **C**
Basiskemi **C. Facit**
Basiskemi **B**
Basiskemi **B. Facit**
Basiskemi **A**
Basiskemi **A. Facit**
Basiskemi **Xperimenter**

Facit til grundbøgernes opgaver udgives kun som e-hæfter (pdf), men kan også ses på haase.dk. Her findes også elektroniske *notatark* til hver af grundbøgerne. Notatarkene kan frit downloades.
BASISKEMI forventes at foreligge færdigudgivet i 2011. For yderligere information om endnu ikke udkomne titler henvises til forlagets hjemmeside.

Haase & Søns Forlag as
haase@haase.dk · www.haase.dk

Indhold

Forord

Basiskemi B dækker sammen med *Basiskemi C* kernestoffet, som det er beskrevet i læreplanen for Kemi B på de gymnasiale uddannelser efter gymnasiereformen 2005. For at få passende kontinuitet og sammenhæng i teksten er der i de fleste kapitler også inddraget kernestof, der kun er tilknyttet kemi på A-niveau. Desuden vil man i teksten finde en del supplerende stof, som naturligvis kan tilvælges frit efter interesse og studieretning.

Basiskemi B er en gennemrevideret udgave af Helge Myginds *Kemi 2000 A-niveau 1*. Vi vil gerne takke Helge Mygind for kommentarer og inspiration til faglige diskussioner undervejs. Det har været vigtigt for os at videreføre Myginds klare og præcise opbygning af teksten, så det tydeligt fremgår, hvor de vigtige pointer findes.

Navngivningen af kemiske stoffer følger anbefalingerne fra Kemisk Forenings Nomenklaturudvalg (*Kemisk Ordbog*, 3. udg., 2008).

Til beregningsformler har vi af hensyn til de elever, som fortsætter med kemi på A-niveau, benyttet nomenklaturen fra *Formelsamling kemi A* (Kemiforlaget). Da arbejdet med kemi kræver tabelopslag, og man på de fleste skoler benytter sig af *Databog fysik kemi* (F & K Forlaget), har vi valgt at benytte data herfra.

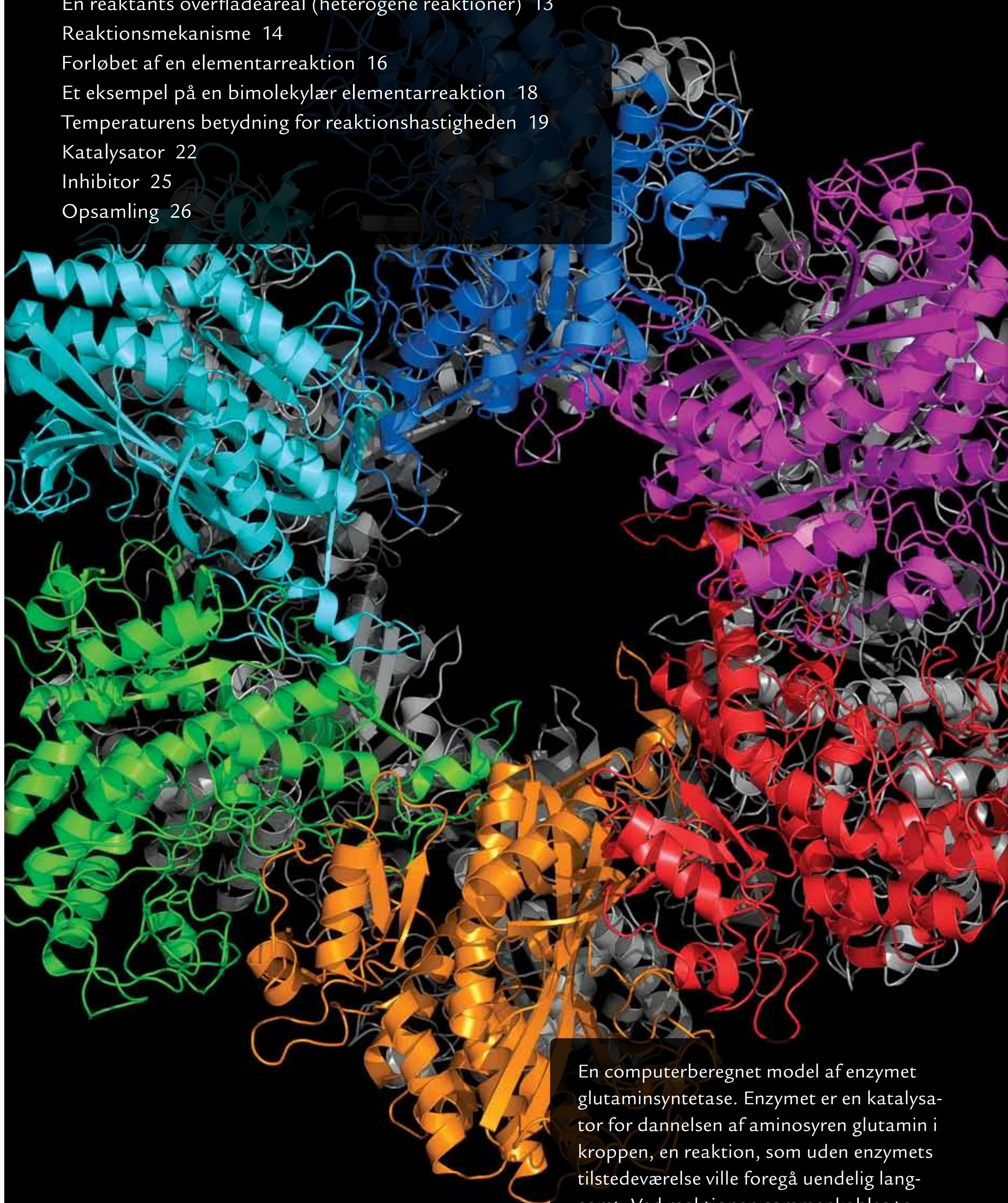
Den uorganiske kemi synliggøres i kapitlerne 8 og 9, men der er tilføjet afstikkere til den organiske kemi for at illustrere, at der er væsentlige overlap mellem de to hovedområder inden for kemien. Kapitel 8 giver en systematisk præsentation af udvalgte metaller og ikke-metaller, og i kapitel 9 gennemgås et tema om nitrogens kemi. Det er ikke tanken, at al den uorganiske kemi systematisk skal gennemlæses – man kan således udvælge efter interesse og behov. Emnerne er hentet fra områder, hvor det er muligt at udføre eksperimentelt arbejde i et normalt udstyret kemilaboratorium.

Hvert af bogens kapitler afsluttes med en opsamling af vigtige begreber. For at eleverne kan arbejde aktivt med forståelsen af stoffet, er der udfærdiget to notatark til hver opsamling. Det mest hensigtsmæssige er, at eleverne noterer på egne ark, og notatarkene kan derfor frit downloades fra forlagets hjemmeside.

Kommentarer til teksten, forslag til ændringer og påvisninger af eventuelle fejl vil blive modtaget med taknemmelighed.

Vibeke Axelsen
Ole Vesterlund Nielsen

1 Kemiske reaktioners hastigheder

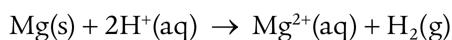


En computerberegnet model af enzymet glutaminsyntetase. Enzymet er en katalysator for dannelsen af aminosyren glutamin i kroppen, en reaktion, som uden enzymets tilstedeværelse ville foregå uendelig langsomt. Ved reaktionen sammenkobles to molekyler under dannelse af en ny kovalent binding.

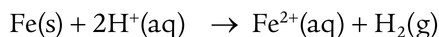
Kemiske reaktioners hastigheder

Reaktionshastighed

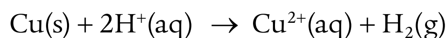
Ved forsøget på figur 1 sammenlignes reaktionshastigheden for følgende tre reaktioner:



$$Mg(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$



$$Fe(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$$



$$Cu(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$$

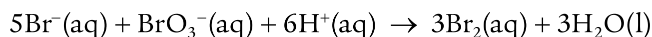
Man kan umiddelbart se, at magnesium reagerer væsentligt hurtigere end jern, og at kobber slet ikke reagerer med den fortyndede saltsyre. Vi har her fået demonstreret, at kemiske reaktioners hastigheder afhænger af, hvilke stoffer der reagerer.



Figur 1. Metaller i reaktion med fortyndet saltsyre. Fra venstre mod højre: magnesium, jern og kobber. Udvikling af $H_2(g)$ ses i glassene med magnesium og jern.

Reaktionerne på figur 1 sker ret langsomt. Omdannelsen af jern til rust er et dagligdags eksempel på en langsom kemisk reaktion. Nogle kemiske reaktioner forløber med meget stor hastighed. Det gælder fx syre-basereaktioner.

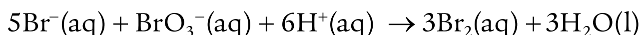
Hvis man vil lave et simpelt forsøg, hvor man følger forløbet af en kemisk reaktion, må man vælge en reaktion, som foregår passende langsomt. Som eksempel tager vi redoxreaktionen mellem bromid (Br^-) og bromat (BrO_3^-) i sur opløsning:



$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

Man kan demonstrere reaktionen ved fx at opløse 0,100 mol NaBr og 0,00100 mol $KBrO_3$ i 900 mL vand i et stort bægerglas, hvorefter reaktionen startes ved tilsætning af 100 mL 2 M HCl. Samtidig startes et stopur.

De angivne mængder er *ikke* ækvivalente. Der er underskud af BrO_3^-. Den aktuelle stofmængdekoncentration af BrO_3^- er 0,00100 M ved reaktionens start (reaktionsblandingens volumen sættes til 1 liter). Start- og slutkoncentrationerne af BrO_3^- og Br_2 anføres under reaktionsskemaet:



$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

	BrO_3^-	Br_2
start:	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M	0 M
slut:	0 M	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$ M

Reaktionen er færdig, når BrO_3^- er brugt op. Bemærk, at $[Br_2]$ vokser tre gange så meget, som $[BrO_3^-]$ aftager, jævnfør koefficienterne i reaktionsskemaet.

Lige når man starter reaktionen, er reaktionsblandingen farveløs, men efterhånden bliver den mere og mere gul som tegn på, at der dannes en voksende mængde dibrom. Farveintensiteten er et mål for dibromkoncentrationen (se figur 2). Man kan bestemme $[Br_2]$ ved at måle opløsningens absorption af lys i et såkaldt *spektrofotometer*, se side 183.

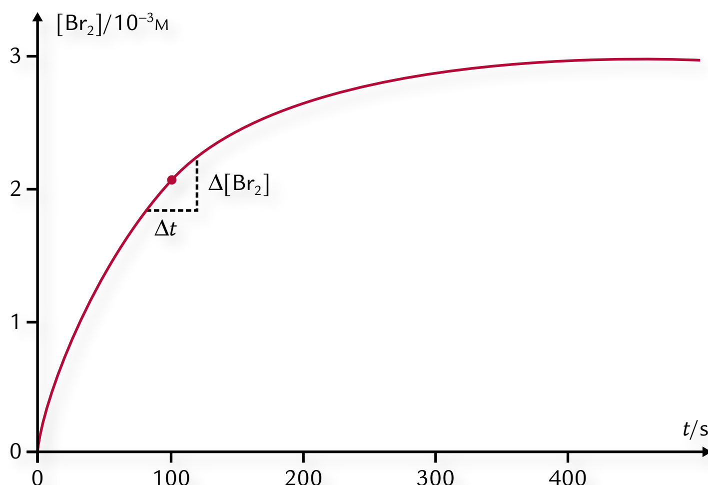


Figur 2. Ved reaktionen mellem bromid og bromat dannes der gradvist mere og mere af det gule dibrom.

Figur 3 viser, hvordan den aktuelle stofmængdekoncentration af dibrom vokser under reaktionen. Det ses umiddelbart, at dannelsen af dibrom sker hurtigt i starten, og at reaktionen bliver langsommere og langsommere, efterhånden som tiden går. Man kan definere reaktionshastigheden som tilvæksten i den aktuelle stofmængdekoncentration af dibrom pr. tid:

$$v = \frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t}$$

Hvis man fx skal finde reaktionshastigheden til tidspunktet 100 s, kan man anvende tidsintervallet fra 80 s til 120 s. Antag, at den



Figur 3. Den aktuelle stofmængdekoncentration af dibrom som funktion af tiden.

aktuelle stofmængdekoncentration af dibrom har følgende værdi ved de to tidspunkter:

$$[Br_2] = 1{,}83 \cdot 10^{-3}\ \text{M}\ \text{ ved } t = 80\ \text{s}$$
$$[Br_2] = 2{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{M}\ \text{ ved } t = 120\ \text{s}$$

Tilvæksterne beregnes. Det er sidste værdi fratrukket første værdi:

$$\Delta[Br_2] = 2{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{M} - 1{,}83 \cdot 10^{-3}\ \text{M} = 4{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$
$$\Delta t = 120\ \text{s} - 80\ \text{s} = 40\ \text{s}$$

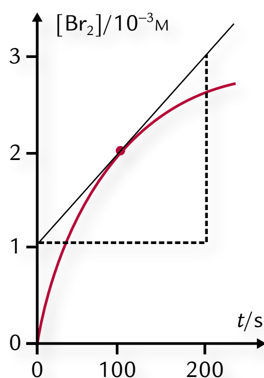
$\Delta[Br_2]$ og Δt er vist på figuren. Nu kan vi beregne hastigheden:

$$v = \frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{4{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{M}}{40\ \text{s}} = 1{,}03 \cdot 10^{-5}\ \text{M/s}$$

Strengt taget er dette ikke reaktionshastigheden til tidspunktet 100 s. Det er den *gennemsnitlige* reaktionshastighed i tidsintervallet fra 80 s til 120 s.

Vi kunne måske få en mere præcis værdi for reaktionshastigheden til tidspunktet 100 s ved at vælge tidsintervallet fra 95 s til 105 s eller fra 99 s til 101 s, men så bliver der et andet problem: Måleusikkerheden får nemlig større og større betydning, desto mindre intervaller vi anvender.

Mere korrekt kan man finde den *øjeblikkelige* reaktionshastighed til tidspunktet 100 s ved at tegne en tangent til kurven i det



Figur 4. Man kan finde reaktionshastigheden til tidspunktet 100 s ved at aflæse tangentens hældningskoefficient.

pågældende punkt og derefter aflæse tangentens hældningskoefficient (se figur 4). Bruger man et CAS-værktøj til graffremstillingen, vil man kunne få programmet til at tegne tangenter til kurven og angive hældningskoefficienterne for disse tangenter. Herved kan øjeblikshastigheder bestemmes til flere tidspunkter i reaktionsforløbet.

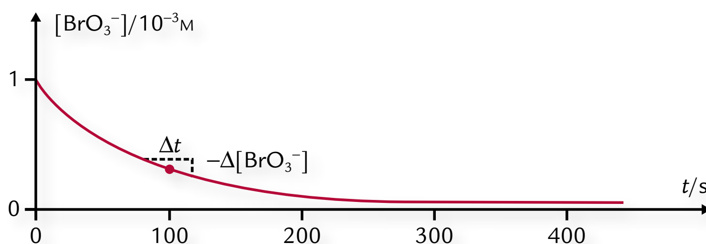
I reaktionen optræder Br^-, BrO_3^- og H^+ som *reaktanter*, mens Br_2 og H_2O er *produkter* (reaktionsprodukter). Reaktanternes aktuelle stofmængdekoncentrationer *aftager* under reaktionen. Figur 5 viser, hvordan $[BrO_3^-]$ aftager.

Vi kunne vælge at definere reaktionshastigheden som *formindskelsen* af $[BrO_3^-]$ pr. tid:

$$v^* = \frac{-\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t}$$

v^* og v er naturligvis ikke lige store. Da tilvæksten i den aktuelle koncentration af dibrom er tre gange større end formindskelsen af den aktuelle stofmængdekoncentration af bromat, er v tre gange større end v^* (sammenlign figur 3 og 5).

Figur 5. Bromatkoncentrationen som funktion af tiden.



En kemisk reaktions hastighed kan defineres som tilvæksten af et reaktionsprodukts aktuelle stofmængdekoncentration pr. tid eller som formindskelsen af en reaktants aktuelle stofmængdekoncentration pr. tid. Hvis der i reaktionsskemaet er koefficienter, som er forskellige fra 1, må man sørge for, at det er helt tydeligt angivet, hvilken af reaktionsdeltagerne hastigheden er baseret på.

Enheden for reaktionshastigheden angives normalt i M/s, men hvis man arbejder med ret langsomme reaktioner, vil man undertiden vælge at angive reaktionshastigheden i M/min eller M/h (h = time).

Hastigheden for en kemisk reaktion afhænger af flere faktorer:

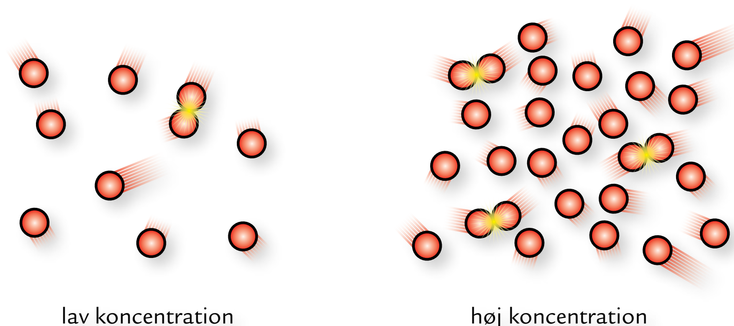
- reaktanternes koncentrationer
- en reaktants overfladeareal (heterogene reaktioner)
- temperatur
- katalysator
- inhibitor

Disse faktorer gennemgås i det følgende.

Reaktanternes koncentrationer

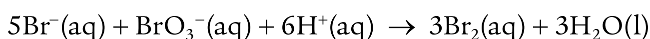
Først ser vi på koncentrationernes betydning. Vi indfører ordet *partikel* som en fællesbetegnelse for molekyler og ioner. En partikel er en »klump« atomer, som udgør en selvstændig enhed. Eventuelt består en partikel kun af et enkelt atom.

For at to partikler kan reagere med hinanden, må de støde sammen. Det er dog kun de *voldsomste* af sammenstødene, som fører til reaktion. Jo større de reagerende partiklers aktuelle stofmængdekoncentrationer er, desto flere sammenstød sker der pr. tid, og desto større er reaktionshastigheden.



Figur 6. Chancen for, at der sker en kemisk reaktion, vokser i takt med stigende stofmængdekoncentration af reaktanterne.

Som eksempel anvender vi igen reaktionen:



$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

Ved meget grundige eksperimentelle undersøgelser af denne reaktion har man fundet ud af, at reaktionshastigheden afhænger af de aktuelle stofmængdekoncentrationer på følgende måde:

$$v = k \cdot [Br^-] \cdot [BrO_3^-] \cdot [H^+]^2$$

Bemærk, at $[H^+]$ indgår i anden potens. Størrelsen af $[H^+]$ har åbenbart særlig stor betydning for reaktionshastigheden. Det anførte udtryk kaldes reaktionens *hastighedsudtryk*, og konstanten *k* kaldes *hastighedskonstanten*, som afhænger af temperaturen.

Graferne side 10 viser, at reaktionshastigheden bliver mindre og mindre, efterhånden som reaktionen skrider frem. Det er, fordi de aktuelle stofmængdekoncentrationer af reaktanterne bliver mindre og mindre. I vores forsøg blev der anvendt et stort overskud af Br^- og H^+, så det er især ændringen af $[BrO_3^-]$, der har betydning. Reaktionshastigheden bliver mindre og mindre i takt med, at $[BrO_3^-]$ aftager. Reaktionen går naturligvis helt i stå, når BrO_3^- er brugt op.

Kemiske reaktioners hastigheder afhænger altså af reaktanternes koncentrationer. *Man finder frem til en reaktions hastighedsudtryk ved eksperimentelle undersøgelser.* Man kan ikke gætte sig til hastighedsudtrykket ved at se på reaktionsskemaet. Reaktionsskemaet fortæller nemlig ikke, hvordan reaktionen foregår; det angiver kun forholdet mellem de stofmængder, som omsættes ved reaktionen.

I *Basiskemi A* vil vi vende tilbage til, hvordan man kan bestemme disse hastighedsudtryk.

OPGAVE

1. Ved en undersøgelse af reaktionen



$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

fik man måleresultaterne, som er angivet i tabel 1 (brug evt. et CAS-værktøj til løsning af opgaven).

a) Tegn på grundlag af måleresultaterne en graf, der viser $[N_2O_5]$ som funktion af tiden.

b) Tegn tangenter til kurven til tidspunkterne 0 s, 100 s, 600 s og 1200 s. Bestem reaktionshastigheden til de pågældende tidspunkter.

c) Vi kender nu reaktionshastigheden ved de fire forskellige aktuelle stofmængdekoncentrationer af dinitrogenpentaoxid. Hvilket af følgende to hastighedsudtryk:

$$v = k \cdot [N_2O_5] \quad \text{eller} \quad v = k \cdot [N_2O_5]^2$$

passer bedst til forsøgsresultaterne?

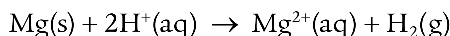
t	$[N_2O_5]$
0 s	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$ M
100 s	$4{,}65 \cdot 10^{-3}$ M
200 s	$4{,}32 \cdot 10^{-3}$ M
400 s	$3{,}74 \cdot 10^{-3}$ M
600 s	$3{,}23 \cdot 10^{-3}$ M
900 s	$2{,}60 \cdot 10^{-3}$ M
1200 s	$2{,}09 \cdot 10^{-3}$ M
1500 s	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$ M

Tabel 1. Målinger for reaktionen $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$.

En reaktants overfladeareal (heterogene reaktioner)

En reaktion kaldes *homogen*, hvis alle reaktionsdeltagerne indgår i en homogen blanding. Homogene reaktioner foregår enten i en opløsning eller i en gasblanding. Reaktionen mellem bromid og bromat i sur opløsning er en homogen reaktion.

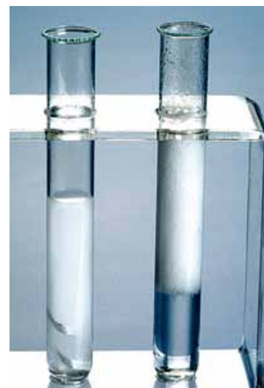
Hvis reaktionsdeltagerne *ikke* befinder sig i samme fase, kaldes reaktionen *heterogen*. Som eksempel tager vi den reaktion, som sker, når et stykke magnesiumbånd anbringes i en syreopløsning:



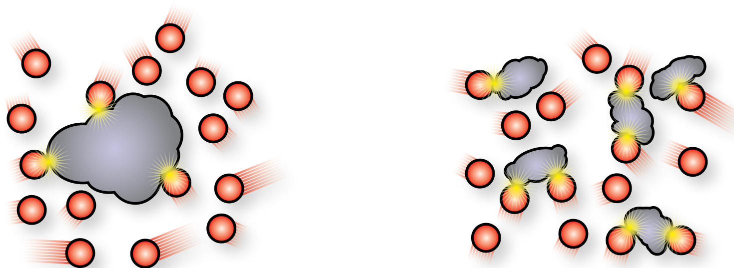
$$Mg(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$$

I dette tilfælde befinder de to reaktanter sig i hver sin fase. Reaktionen må ske ved, at H^+ støder ind i magnesiumoverfladen, dvs. reaktionen sker på grænsefladen mellem de to faser. Man kan øge reaktionshastigheden ved at findele magnesiumstykket, hvorved magnesiums overfladeareal bliver større. 1 g magnesiumpulver reagerer meget hurtigere end 1 g magnesiumbånd, se figur 7.

Hvis en reaktion foregår på grænsefladen mellem to faser, stiger reaktionshastigheden med stigende areal af grænsefladen.



Figur 7. Hastigheden for reaktionen mellem magnesium og fortyndet syre afhænger af magnesiums overfladeareal. Til venstre er der anvendt et stykke magnesiumbånd, til højre findelt magnesium.



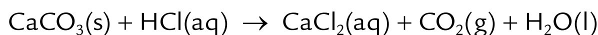
Figur 8. Chancen for, at der sker en kemisk reaktion, vokser i takt med stigende areal af grænsefladen mellem reaktanterne.

OPGAVE

2. Hvorfor reagerer 2 M H_2SO_4 meget hurtigere med magnesium end 0,2 M H_2SO_4?
Anvender man 18 M H_2SO_4 (konc. svovlsyre), som indeholder 96 % svovlsyre og 4 % vand, er reaktionshastigheden forbløffende lav. Foreslå en forklaring.

3. Forklar, at omrystning eller omrøring forøger reaktionshastigheden i mange heterogene reaktioner.

OPGAVE



4. Marmor (calciumcarbonat) reagerer med fortyndet saltsyre efter følgende reaktionsskema:

$$CaCO_3(s) + HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

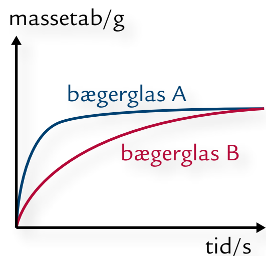
a) Afstem reaktionsskemaet, og giv en kvalitativ beskrivelse af reaktionen ud fra billederne på figur 9.



Figur 9. I begge bægerglas er der 25 mL 4 M HCl. Bægerglas A er tilsat 1 g pulveriseret marmor, og bægerglas B er tilsat 1 g marmor i større stykker.

To bægerglas med 25 mL 4 M saltsyre stilles op på hver sin vægt. På samme tid tilsættes bægerglas A 1 g pulveriseret marmor og bægerglas B 1 g marmor i større stykker, hvorefter de to vægte omgående nulstilles. Derefter måles bægerglassenes massetab som funktion af tiden.

b) Hvorfor aftager reaktionsblandingernes masse?



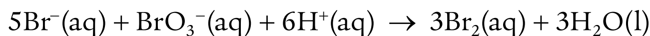
Figur 10. Målt massetab for bægerglas A (blå graf) og bægerglas B (rød graf) som funktion af tiden.

Efter udførelsen af eksperimentet laves en grafisk afbildning af reaktionsblandingernes massetab som funktion af tiden, se figur 10.

c) Begrund ud fra de to kurver på figuren, at reaktionshastigheden ved eksperimentets start er størst i bægerglas A.

d) Kurverne flader ud og bliver vandrette. Hvorfor sker dette?

e) Giv en forklaring på, at massetabet i de to bægerglas giver samme værdi ved eksperimentets afslutning.



Reaktionsmekanisme

I nogle reaktioner indgår der mange partikler. Som eksempel tager vi igen reaktionen:

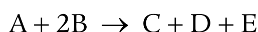
$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

Det er *ekstremt* usandsynligt, at de 12 partikler på reaktionsske-

maets venstre side *samtidigt* støder sammen og giver de 6 partikler på højre side. Reaktionen kan ikke ske i et enkelt sammenstød, den må foregå i *flere trin*. Reaktionsskemaet angiver kun begyndelsestilstanden og sluttilstanden, men det angiver ikke, hvad der sker derimellem.

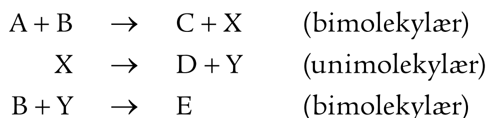
Det er meget usandsynligt, at mere end tre partikler støder sammen på samme tid. Man kender en del reaktioner, som foregår ved sammenstød mellem tre partikler, men det mest sandsynlige er, at to partikler støder sammen.

Næsten alle reaktioner sker i flere trin. Vi ser på et konstrueret eksempel. Der er tale om en reaktion med reaktionsskemaet:



$$A + 2B \rightarrow C + D + E$$

Hvert af de store bogstaver betegner formlen for et molekyle eller en ion. Reaktionen kan tænkes at forløbe i tre trin (betegnelserne bimolekylær og unimolekylær omtales nedenfor):



A + B	→	C + X	(bimolekylær)
X	→	D + Y	(unimolekylær)
B + Y	→	E	(bimolekylær)

En sådan detaljeret redegørelse for, hvad der sker under reaktionen, kalder man *reaktionsmekanismen* for reaktionen. De enkelte reaktionstrin kaldes *elementarreaktioner*. Den betragtede reaktionsmekanisme består af tre elementarreaktioner. Bemærk, at »summen« af de tre elementarreaktioner er lig med det anførte reaktionsskema for totalreaktionen.

Vi skal læse reaktionsskemaet for en elementarreaktion på en anden måde, end vi er vant til at læse reaktionsskemaer. En elementarreaktions reaktionsskema fortæller nemlig, hvordan processen forløber.

Reaktionsskemaet for første elementarreaktion fortæller, at A og B støder sammen, og ved sammenstødet dannes C og X. Denne elementarreaktion kaldes *bimolekylær*. En bimolekylær elementarreaktion sker ved sammenstød mellem *to* partikler.

Næste trin er en spaltning af X til D og Y, og denne elementarreaktion er *unimolekylær*. I en unimolekylær elementarreaktion omdannes en enkelt partikel.

Tredje trin er en bimolekylær elementarreaktion, hvor B og Y støder sammen og giver E.

Som tidligere antydet kender man også eksempler på *trimolekylære* elementarreaktioner.

I den betragtede reaktionsmekanisme dannes X og Y under reaktionsforløbet og omdannes igen. De kaldes *mellemprodukter*. Mellemprodukter er i reglen så ustabile, at de ikke kan isoleres fra reaktionsblandingen. Den enkelte X-partikel (eller Y-partikel) har kun kort levetid; den reagerer hurtigt videre.

Når en kemisk reaktion forløber i flere trin, bliver det den *langsomste* af elementarreaktionerne, som bestemmer totalreaktionens hastighed. Det langsomste trin udgør en »flaskehals« i systemet.

Vi har gennemgået principperne ved at se på et konstrueret eksempel, og denne praksis fortsætter i næste afsnit.

Forløbet af en elementarreaktion

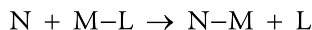
Vi har i *Basiskemi C* omtalt, at man kan beskrive et kemisk system *makroskopisk* eller *mikroskopisk*. Ved en makroskopisk beskrivelse betragter man systemet som helhed. Man kan beskrive systemets tilstand ved at angive dets temperatur, tryk, farve, lugt, stofsammensætning, energi osv.

Når man beskriver et kemisk system *mikroskopisk*, »betragter« man de enkelte atomare partikler (atomer, molekyler, ioner), som systemet består af. Man kan angive partiklernes positioner i forhold til hinanden, og man kan angive deres hastigheder.

I den mikroskopiske beskrivelse ser man også på partiklernes energi. De bevæger sig, så de har kinetisk energi. Desuden har de potentiel energi som følge af, at de påvirker hinanden med kræfter. Fx aftager den potentielle energi, når to atomer tiltrækker hinanden og danner en kovalent binding. Modsat øges den potentielle energi, hvis bindingen sprænges.

Vi skal nu beskrive en kemisk reaktion mikroskopisk, dvs. vi skal gøre rede for, hvad der sker med de enkelte partikler under reaktionsforløbet.

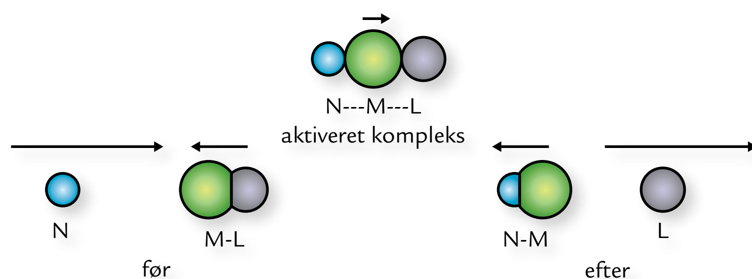
Ved kemiske reaktioner sprænges nogle kemiske bindinger, og der dannes nogle nye kemiske bindinger. Som nævnt sker næsten alle kemiske reaktioner i flere trin. Det bliver meget kompliceret, hvis man skal beskrive forløbet af en kemisk reaktion helt detaljeret. Vi nøjes derfor med at betragte en forenklet model, som kan forklare nogle væsentlige træk ved kemiske reaktioner. Vi ser kun på et enkelt trin, dvs. vi betragter en elementarreaktion:



$$N + M{-}L \rightarrow N{-}M + L$$

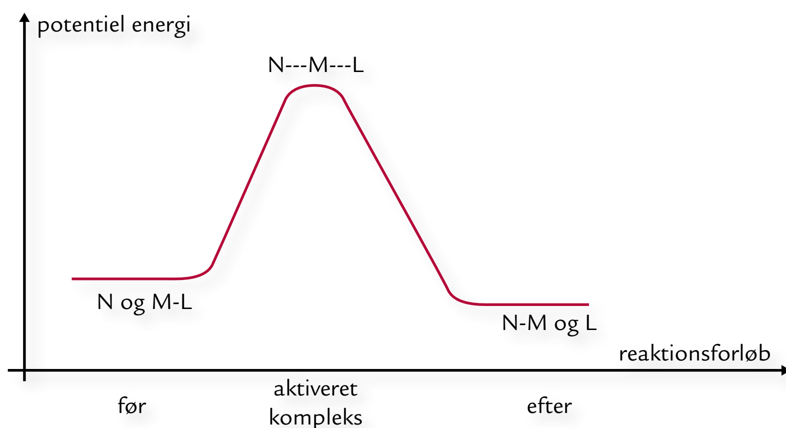
Det er en bimolekylær elementarreaktion, hvor to partikler, N og ML, støder sammen. Ved sammenstødet sprænges en kovalent binding mellem M og L, samtidig med at der dannes en kovalent binding mellem N og M.

Det kan tænkes at foregå som vist på figur 11. N og ML bevæger sig mod hinanden og støder sammen. Under sammenstødet passerer systemet gennem en overgangstilstand (»det aktiverede kompleks«), hvor bindingen mellem N og M er under dannelse, mens bindingen mellem M og L er ved at sprænges. Efter omdannelsen bevæger de to dannede partikler sig væk fra hinanden.

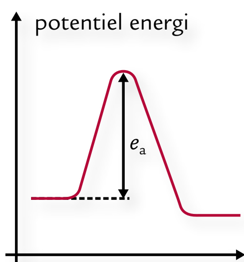


Figur 11. Et sammenstød mellem to partikler. Ved sammenstødet dannes der to nye partikler.

Inden reaktionen bevæger N og ML sig mod hinanden med stor fart, dvs. de har stor kinetisk energi. Det aktiverede kompleks har kun lille kinetisk energi. Til gengæld er den potentielle energi stor, og det hænger sammen med, at der er tale om »dårlige« bindinger med »stor« afstand mellem atomkernerne. Efter sammenstødet er den kinetiske energi igen stor.



Figur 12. Energiprofil for en bimolekylær elementarreaktion.



Figur 13. e_a angiver aktiveringsenergien.

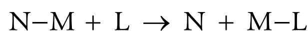
Figur 12 (side 17) viser variationen i potentiel energi under reaktionsforløbet. Denne graf kaldes reaktionens *energiprofil*. Betegnelsen »aktiveret kompleks« bruges om den tilstand undervejs, hvor den potentielle energi er maksimal. *Forskellen* mellem den potentielle energi inden sammenstødet og den potentielle energi af det aktiverede kompleks kaldes *aktiveringsenergien*, og den vil vi kalde e_a (figur 13).

Hvis N og ML bevæger sig mod hinanden med en kinetisk energi, som er mindre end aktiveringsenergien, kan der ikke ske reaktion i det pågældende sammenstød. Der er nemlig ikke energi nok til at danne det aktiverede kompleks. Vi kan sige, at der ikke er energi nok til at komme op over »energibjerget«.

Reaktionen kan altså kun ske, når sammenstødet er *voldsomt*. Men det er også en betingelse, at de to partikler vender rigtigt i forhold til hinanden under sammenstødet. Hvis N støder ind på L-siden af ML-partiklen, sker den anførte reaktion naturligvis ikke.

I de fleste reaktioner er kravene til den rumlige orientering og til den kinetiske energi så store, at det kun er en forsvindende brøkdel af sammenstødene, som fører til reaktion. For hvert sammenstød, som fører til reaktion, er der typisk mange millioner, som ikke fører til noget. Hvis en milliontedel af sammenstødene fører til reaktion, er der tale om en *meget* hurtig reaktion. Hvis kun ét ud af 10^{20} sammenstød fører til reaktion, er reaktionen *meget* langsom.

Vi vender nu tilbage til energiprofilen figur 12. Man kan naturligvis også tænke sig, at energibjerget passeres fra højre mod venstre. Det svarer til, at den kemiske reaktion løber »baglæns«:

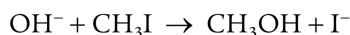


$$\text{N–M} + \text{L} \rightarrow \text{N} + \text{M–L}$$

I næste kapitel skal vi se nærmere på konsekvenserne af, at kemiske reaktioner kan løbe baglæns.

Et eksempel på en bimolekylær elementarreaktion

Vi betragter reaktionen mellem hydroxid og iodmethan:

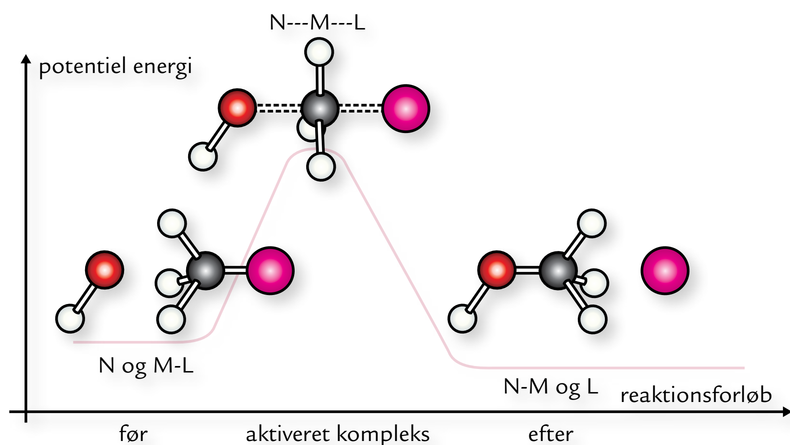


$$OH^- + CH_3I \rightarrow CH_3OH + I^-$$

Man kan lave reaktionen ved at blande natriumhydroxid og iodmethan i et passende opløsningsmiddel, fx ethanol.

Forskere har studeret denne og andre lignende reaktioner meget indgående. Undersøgelserne tyder på, at reaktionen foregår i et enkelt trin, dvs. der er tale om en bimolekylær elementarreaktion. Den svarer til eksemplet i forrige afsnit, hvis man lader N og ML betyde henholdsvis OH^- og CH_3I.

Man mener, at sammenstødet mellem OH^- og CH_3I sker som angivet på figur 14. De to partikler bevæger sig mod hinanden, og O-atomet i OH^- rammer C-atomet »bagfra«, dvs. modsat den side, hvor I-atomet sidder. Bindingen mellem C og O dannes, samtidig med at bindingen mellem C og I sprænges. H-atomerne vipper rundt, hvorved molekylet vendes »som en paraply i stormvejr«.

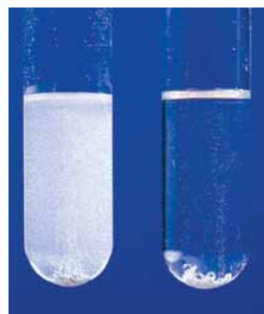


Figur 14. Model af reaktionen $OH^- + CH_3I \rightarrow CH_3OH + I^-$.

Som man ser, stilles der ret store krav til de to partiklers orientering under sammenstødet. Desuden skal den kinetiske energi naturligvis være større end aktiveringsenergien. Kun en meget lille andel af sammenstødene sker med den rigtige orientering og med den fornødne energi, så der er tale om en langsom reaktion (ved stuetemperatur).

Temperaturens betydning for reaktionshastigheden

En kemisk reaktions hastighed øges betydeligt, når temperaturen hæves. Fx reagerer zink meget hurtigere med en varm syreopløsning end med en tilsvarende kold opløsning, se figur 15.

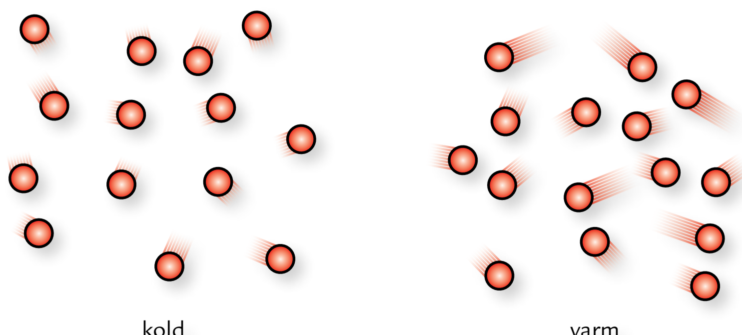


Figur 15. En varm syreopløsning (til venstre) reagerer hurtigere med zink end en kold syreopløsning.

Dihydrogen og dioxygen reagerer slet ikke ved stuetemperatur, men ved opvarmning (*antænding*) får reaktionen mellem de to stof-

fer et eksplosionsagtigt forløb. Denne reaktionsblanding kaldes meget sigende for knaldgas.

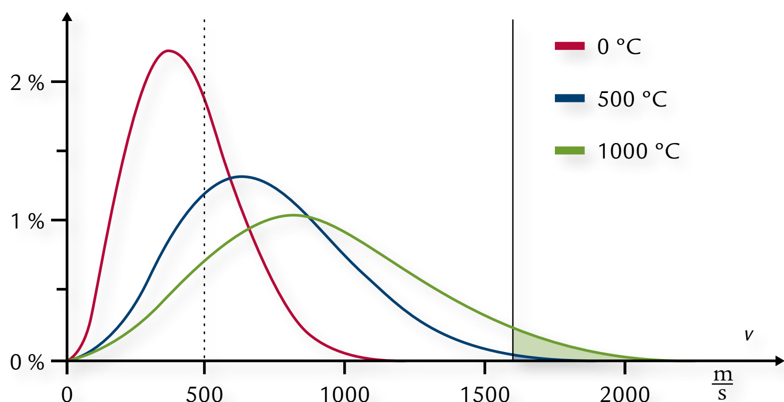
Som tidligere nævnt skal der ske et voldsomt sammenstød mellem to partikler, for at de kan reagere med hinanden. Der skal være energi nok til at danne det aktiverede kompleks.



Figur 16. Model af en gas ved to forskellige temperaturer. Længden af de små røde faner illustrerer gasmolekylernes hastighed.

Figur 16 viser molekylbevægelsen i en gas ved to forskellige temperaturer. Gassen kan fx være dioxygen. Man ser, at molekylernes fart øges, når temperaturen øges. Hvis vi betragter forholdene ved en bestemt temperatur (fx 0 °C), kan man se, at molekylerne har forskellig fart. Nogle er hurtige, andre er langsomme, men de fleste har en fart, som ligger tæt på gennemsnittet.

Dioxygenmolekylers fartfordeling ved tre forskellige temperaturer er afbildet grafisk på figur 17. For at forklare, hvad kurverne viser, betragter vi kurven for 0 °C. Aflæser man på denne kurve ved 500 m/s, får man 1,84 %. Det betyder, at 1,84 % af det samlede antal dioxygenmolekyler bevæger sig med en fart i intervallet fra 495 m/s til 505 m/s. Aflæsningen gælder nemlig for et interval med bredden 10 m/s omkring den fart, man aflæser for.

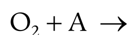


Figur 17. Dioxygenmolekylers fordeling med hensyn til fart ved tre forskellige temperaturer.

Figuren viser, at en temperaturforøgelse bevirker en generel forøgelse af molekylernes fart. Systemets temperatur er sådan set blot et mål for molekylernes gennemsnitlige kinetiske energi.

Man ser på figuren, at kurven bliver *fladere* ved højere temperatur. Når vi øger temperaturen, sker der en væsentlig forøgelse af antallet af særligt hurtige molekyler. Fx kan vi se, at der ved 0 °C faktisk ikke er nogen O_2-molekyler, som bevæger sig med en fart over 1600 m/s. Ved 500 °C har en uendelig lille andel af molekylerne en fart over 1600 m/s, mens der ved 1000 °C er en betydelig procentdel, som har en fart over 1600 m/s.

Kun de molekyler, som bevæger sig meget hurtigt, har tilstrækkelig energi til at deltage i en kemisk omdannelse. Som eksempel ser vi på en bimolekylær elementarreaktion mellem et dioxygenmolekyle og et andet molekyle, som vi kalder A:



De to molekyler skal bevæge sig mod hinanden med så stor fart, at der er tilstrækkelig kinetisk energi til rådighed til at danne det aktiverede kompleks. Antag, at kravet til O_2-molekylet er, at dets fart skal være mindst 1600 m/s. I så fald vil reaktionen stort set ikke forløbe ved 0 °C, og ved 1000 °C vil reaktionshastigheden være mange gange større end ved 500 °C.

Det er som nævnt kun de hurtigste molekyler, som har mulighed for at reagere. Men hvad så med resten? Her skal man tænke på, at det enkelte molekyles fart hele tiden ændres ved sammenstød med andre molekyler. Det molekyle, som et øjeblik bevæger sig langsomt, kan kort tid efter bevæge sig meget hurtigt.

I eksemplet med dioxygenmolekylerne er der for at gøre virkningen tydelig valgt tre temperaturer, som ligger langt fra hinanden. For de fleste reaktioner kan selv en lille temperaturforøgelse give en betydelig forøgelse af reaktionshastigheden.

Hvis man har en reaktion, som forløber relativt langsomt ved stuetemperatur, vil man hyppigt opvarme reaktionsblandingen for at øge reaktionshastigheden. Ifølge en grov regel vil en temperaturforøgelse på 10 °C fordoble reaktionshastigheden. Reaktionshastigheden fordobles altså ved opvarmning fra 20 °C til 30 °C. En temperaturforøgelse fra 20 °C til 40 °C giver to fordoblinger, dvs. hastigheden bliver 4 gange større, en temperaturforøgelse fra 20 °C til 50 °C giver tre fordoblinger, hvorved hastigheden bliver 8 gange større.

Der er som nævnt tale om en grov regel; der kan være store forskelle fra reaktion til reaktion. En meget hurtig reaktion får langtfra fordoblet hastigheden, hvorimod hastigheden for en meget langsom reaktion mere end fordobles ved 10 graders temperaturforøgelse.

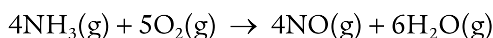
Vi kan slå fast, at kemiske reaktioners hastigheder øges kraftigt, når vi hæver temperaturen. Det er, fordi der ved en temperaturforøgelse sker en *stor stigning* i antallet af partikler, som har *særlig stor fart* og dermed *særlig stor kinetisk energi*. Dette bevirker, at der ved højere temperatur er en større brøkdel af sammenstødene, som er tilstrækkelig voldsomme til, at reaktionen forløber. Selvfølgelig betyder det også noget (men kun lidt), at antallet af sammenstød øges, når partiklernes fart øges.

Katalysator

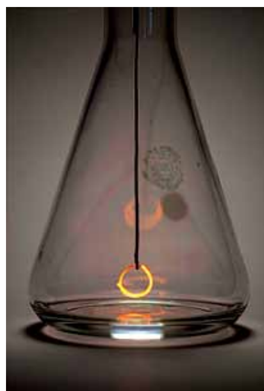
Man kan forøge reaktionshastigheden for en kemisk reaktion ved at tilsætte en *katalysator*.

En katalysator er et stof, som forøger reaktionshastigheden uden selv at forbruges ved reaktionen.

Som eksempel kan vi tage forbrændingen af ammoniak med platin som katalysator:



$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$



Figur 18. Man kan demonstrere ammoniakforbrændingen ved at føre en glødende platintråd ned i en kolbe med koncentreret ammoniakvand.

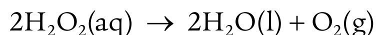
Figur 18 viser et simpelt demonstrationsforsøg. Reaktionen foregår på platinoverfladen, dvs. platin deltager i reaktionsforløbet, men der forbruges ikke platin ved reaktionen. Forbrændingen af ammoniak med platin som katalysator anvendes i den kemiske industri, når man fremstiller salpetersyre, se side 291.

Man skelner mellem homogen katalyse og heterogen katalyse:

Homogen katalyse: Katalysatoren og reaktanterne indgår i en homogen blanding.

Heterogen katalyse: Katalysatoren er heterogent blandet med reaktanterne.

Ammoniakforbrændingen med platin som katalysator er et eksempel på heterogen katalyse. Begge former for katalyse kan demonstreres med reaktionen:

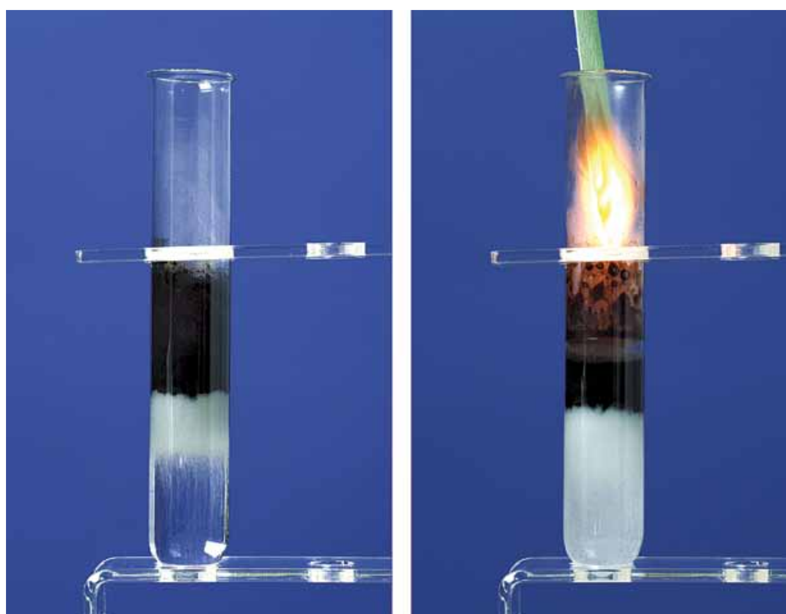


$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

hydrogenperoxid

Denne reaktion kaldes »spaltningen af hydrogenperoxid«. I en *ren* vandig opløsning af hydrogenperoxid sker spaltningen med uhyre lille reaktionshastighed, men hvis man tilsætter lidt af det faste stof mangan(IV)oxid (MnO_2, brunsten), sker reaktionen hurtigt. Da mangan(IV)oxid er uopløseligt i vand, har vi her et eksempel på heterogen katalyse.

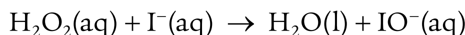
Man kan anvende spaltningen af hydrogenperoxid med mangan(IV)oxid som katalysator, hvis man skal fremstille dioxygen i laboratoriet, se figur 19.



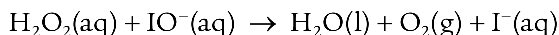
Figur 19. Spaltningen af hydrogenperoxid katalyseres af det sortbrune mangan(IV)oxid. Den dannede dioxygen kan få en glødende træpind til at bryde i brand.

Spaltningen af hydrogenperoxid katalyseres også af iodid, og det er et eksempel på homogen katalyse. Hvis man vil vise, at I^- er katalysator, kan man hælde 50 mL 35 % hydrogenperoxidopløsning op i en stor kolbe; der tilsættes 10 mL 0,1 M NaOH (hindrer, at I^- oxideres til I_2), hvorefter reaktionen startes ved tilsætning af 10 mL 0,1 M KI. Afvent tålmodigt begivenhedernes gang.

En katalysator må naturligvis på en eller anden måde deltage i reaktionen, men når slutresultatet gøres op, er der ikke sket nogen kemisk omdannelse af katalysatoren. Iodid menes at indgå i reaktionen på følgende måde:

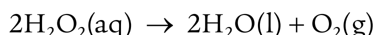


$$H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + IO^-(aq)$$



$$H_2O_2(aq) + IO^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g) + I^-(aq)$$

Bemærk, at »summen« af de to reaktionsskemaer giver reaktionsskemaet for vores reaktion:

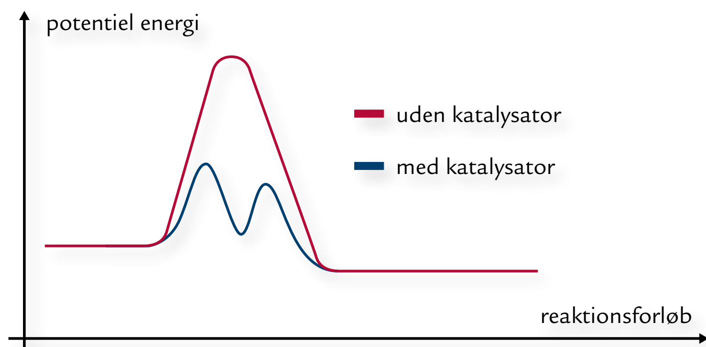


$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Iodid omdannes i den første af de to delreaktioner, men gendannes i den næste, så den kan reagere med et nyt hydrogenperoxidmolekyle osv.

Figur 20 viser, hvordan en katalysator kan tænkes at ændre energiprofilen for en reaktion. For at gøre tegningen simpel er der valgt en reaktion, som uden katalysator forløber i et enkelt trin. Med katalysator består reaktionsforløbet af to trin, dvs. katalysatoren har åbnet en ny reaktionsvej. Man ser, at »forhindringen« (energibjerget) er lavere med katalysator end uden katalysator. Katalysatoren sænker aktiveringsenergien, og derfor behøver sammenstødene ikke være så voldsomme. Blot en lille nedsættelse af aktiveringsenergien kan give en stor forøgelse af hastigheden.

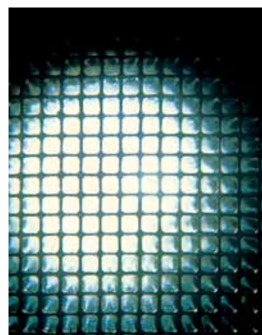
En katalysators virkning kan også bero på, at den sørger for, at sammenstødene sker med den rigtige rumlige orientering.



Figur 20. Energiprofiler for reaktionsforløb med og uden katalysator.

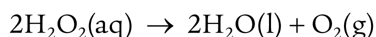
Ved homogen katalyse afhænger reaktionshastigheden af katalysatorens koncentration og ved heterogen katalyse af katalysatorens overfladeareal. I mange tilfælde behøver man kun anvende ganske lidt af katalysatoren for at fremkalde en stor forøgelse af reaktionshastigheden.

Katalysatorer har stor betydning for forløbet af de reaktioner, som foregår i levende organismer. Disse biologiske katalysatorer kaldes *enzymer*. Man kan anvende hydrogenperoxid til at demonstrere enzymvirkning. Ved stofskifteprocesserne i levende celler dannes der hydrogenperoxid. Dette stof virker imidlertid som en cellegift, og det har derfor afgørende betydning, at cellerne har nogle enzymer, som katalyserer omdannelsen af hydrogenperoxid.



Figur 21. Tværsnit af bilkatalysator, som bl.a. indeholder platin og rhodium. De mange tynde kanaler sikrer et stort overfladeareal, således at nitrogenoxider og uforbrændte rester af benzin mest effektivt omdannes til uskadelige stoffer.

Omdannelsen af hydrogenperoxid kan ske på flere forskellige måder. Enzymet katalase katalyserer en simpel spaltning,



$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

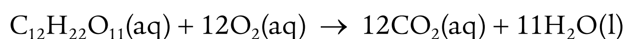
Man kan vise enzymvirkningen ved at tilsætte et stykke frisk lever til en opløsning af hydrogenperoxid, se figur 22.

I stedet for lever kan man bruge en opslæmning af gær i vand, eller man kan anvende en revet, rå kartoffel. Enzymer ødelægges ved opvarmning. Det kan derfor ikke nytte noget at lave forsøget med en kogt kartoffel.



Figur 22. Enzymer fra rå lever kan få spaltningen af hydrogenperoxid til at ske meget hurtigt.

Holder man et stykke sukker ind i en gasflamme, konstaterer man, at det er vanskeligt at få sukker til at brænde. Når man spiser sukker, sker forbrændingen i organismen ved 37 °C:



$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + 12O_2(aq) \rightarrow 12CO_2(aq) + 11H_2O(l)$$

Dette reaktionsskema angiver totalprocessen. Forbrændingen i organismer sker i en lang række trin, og hvert trin har sit eget enzym, som sørger for, at reaktionshastigheden bliver passende stor.

Inhibitor

Undertiden kan man komme ud for, at visse stoffer kan nedsætte reaktionshastigheden for en given kemisk reaktion. Disse stoffer kaldes for *inhibitorer*. Nogle gange kan man ligefrem være interesseret i at nedsætte en reaktionshastighed, og så kan en af mulighederne være anvendelse af en inhibitor. I andre tilfælde kan tilstede-

værelsen af inhibitorer være uønsket, og fx kan visse giftstoffer virke som inhibitorer for vigtige biokemiske reaktioner i levende celler.

> En inhibitor er et stof, som formindsker reaktionshastigheden for en kemisk reaktion.

Omdannelsen af jern til rust sker langsomt, men vil dog forløbe med en målbar hastighed. Fjernvarmevandet fra kraftvarmeværker tilsættes derfor inhibitorer, således at reaktionshastigheden for rustdannelsen nedsættes betydeligt. De tilsatte stoffer virker både beskyttende på metallet og binder dioxygen. Desuden tilsættes også stoffer, som forhindrer alge- og bakterievækst.

Visse lægemidler virker også som inhibitorer, fx acetylsalicylsyre (se side 168), der findes i fx aspirin og Treo. Acetylsalicylsyre er et lægemiddel, som virker smertedæmpende, betændelseshæmmende og febernedsættende. Virkningen skyldes, at acetylsalicylsyre inhiberer et af kroppens enzymer, som udløser smertesignaler og betændelsestilstande. Når dette enzyms virkning inhiberes af acetylsalicylsyre, føler man mindre smerte.

Figur 23. Acetylsalicylsyre er det aktive stof i lægemidlet Treo.

Forgiftning med tungmetalioner er et eksempel på uønsket inhibering. Tungmetalioner kan binde sig til nogle af kroppens enzymer og derved blokere for enzymernes normale funktion. Denne binding er i visse tilfælde reversibel, hvilket vil sige, at fjernes tungmetalionerne ved afgiftning, vil enzymerne igen opnå deres normale funktion.

Vi vender tilbage til opbygningen af enzymer i *Basiskemi A*.

Opsamling

Test din viden om kemiske reaktioners hastigheder. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B1a

reaktionshastighed	enheden M/s	gennemsnitlig reaktionshastighed
øjeblikkelig reaktionshastighed	hastighedsudtryk	hastighedskonstant
reaktionsmekanisme	elementarreaktion	unimolekylær
bimolekylær	energiprofil	aktiveringsenergi
katalysator	inhibitor	

Du skal nu være i stand til:

1. at definere reaktionshastigheden for en kemisk reaktion og angive enheden for reaktionshastigheden;
2. at forklare forskellen på at bestemme reaktionshastighed ud fra omdannelsen af reaktanter eller ud fra dannelsen af produkter;
3. at forklare forskellen på gennemsnitlig reaktionshastighed og øjeblikkelig reaktionshastighed, samt hvorledes de kan bestemmes, fx ud fra en grafisk afbildning af koncentration som funktion af tiden;
4. at forklare, hvorfor faktorer som reaktanternes stofmængdekoncentration, overfladeareal og temperatur har indflydelse på en kemisk reaktions hastighed;
5. at forklare, hvad man forstår ved en reaktions hastighedsudtryk, og hvordan man kan finde frem til hastighedsudtrykket;
6. at forklare, hvilken betydning aktiveringsenergi har for en kemisk reaktions hastighed;
7. at tegne en skitse af en energiprofil for en kemisk reaktion og angive aktiveringsenergien på denne skitse;
8. at forklare, hvad der forstås ved en reaktionsmekanisme og bimolekylære henholdsvis unimolekylære elementarreaktioner;
9. at forklare, hvilken betydning en katalysator har på en kemisk reaktions hastighed, samt give eksempler på forskellige typer af katalysatorer;
10. at forklare, hvilken betydning en inhibitor har på en kemisk reaktions hastighed.



Notatark B1b

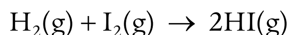
2 Kemisk ligevægt

Koralrev består af milliarder af bittesmå dyr kaldet polypper og af de kalkskeletter, disse dyr efterlader, når de dør. Fra naturens side indgår revene i et følsomt ligevægtssystem med det omgivende hav, og der hersker balance mellem opbygning og nedbrydning af de smukke koralformationer. Den globale opvarmning, det øgede CO_2-indhold i atmosfæren og den faldende pH i havet forstyrrer denne balance og truer koralrevenes eksistens.

Kemisk ligevægt

En kemisk ligevægt

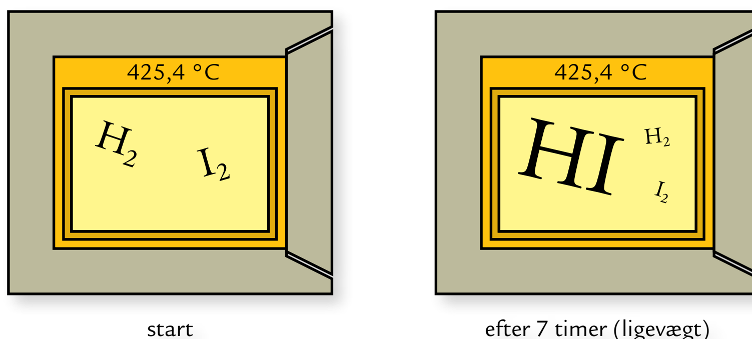
Som eksempel ser vi på reaktionen mellem dihydrogen og diiod:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

Reaktionen gennemføres ved så høj temperatur, at diiod er på gasform.

I tidens løb har mange forskere udført målinger på denne reaktion. Når man skal undersøge reaktionen, blander man dihydrogen og diiod i en beholder, som derefter placeres i en ovn. Ovnen holdes på en konstant temperatur. Opstillingen er skitseret på figur 24.



Figur 24. Reaktionen gennemføres i en ovn ved høj temperatur (fx 425,4 °C). Størrelsen af de kemiske formler på tegningen er et udtryk for mængderne af stofferne.

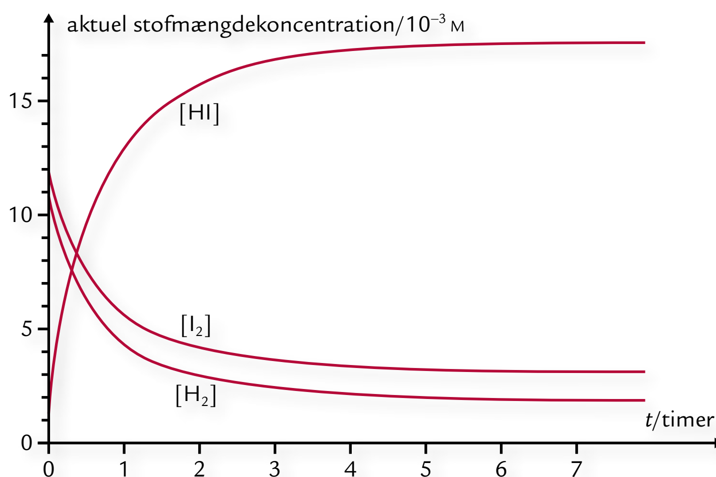
Der er altså tale om en reaktion i en gasblanding. Stofmængdekoncentrationen af et stof i en gasblanding defineres på samme måde som stofmængdekoncentration i en opløsning. Fx defineres den aktuelle stofmængdekoncentration af dihydrogen på følgende måde:

$$[H_2] = \frac{n(H_2)}{V_{gasbl}}$$

Stofmængdekoncentrationen er den aktuelle stofmængde divideret med gasblandingens volumen. Gasblandingens volumen er lig med beholderens volumen, medmindre et fast stof eller en væske optager noget af pladsen i beholderen.

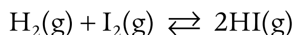
Figur 25 viser, hvordan reaktionsdeltagernes aktuelle stofmængdekoncentrationer ændrer sig under et forsøg, der gennemføres som vist på figur 24 ved 425,4 °C. Selv ved denne høje temperatur er reaktionen meget langsom, jævnfør inddelingen på førsteaksen.

Man ser på figur 25, at der *ikke* er anvendt ækvivalente mængder af H_2 og I_2 til forsøget. Der er et lille overskud af I_2. Efterhånden som reaktionen skrider frem, aftager $[H_2]$ og $[I_2]$, mens [HI] vokser. Ændringerne sker naturligvis i overensstemmelse med reaktionsskemaets koefficienter: $[H_2]$ og $[I_2]$ aftager *lige meget*, mens [HI] vokser *dobbelt så meget*, som $[H_2]$ og $[I_2]$ aftager.



Figur 25. Forløbet af et forsøg ved 425,4 °C. Efter ca. 7 timer er systemet i ligevægt.

Figuren viser, at ændringerne i systemets stofsammensætning sker langsommere og langsommere, og efter ca. 7 timer er reaktionen tilsyneladende gået helt i stå, selv om der stadig er både H_2 og I_2 tilbage i beholderen. I virkeligheden er der tale om to modsat rettede reaktioner:

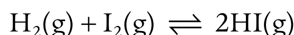


$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

Der omdannes hele tiden H_2 og I_2 til HI (pilen mod højre), men der sker også en omdannelse af HI-molekyler til H_2 og I_2 (pilen mod venstre).

Lige når man starter forsøget, indeholder blandingen kun H_2 og I_2. På dette tidspunkt er det naturligvis kun reaktionen mod højre, som forløber. Efterhånden som der dannes mere og mere

HI, får reaktionen mod venstre større og større betydning, og efter ca. 7 timer er de to modgående reaktioners hastigheder blevet *lige store*. Der har indstillet sig en *kemisk ligevægt*, og man skriver:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Her anvendes harpuner i stedet for pile for at angive, at systemet er i en ligevægtstilstand, hvor de to modsat rettede reaktioner har samme hastighed.

Der er tale om en såkaldt *dynamisk* ligevægt. Hvert eneste sekund dannes der mange nye HI-molekyler ved reaktionen mod højre, men der forbruges lige så mange HI-molekyler ved reaktionen mod venstre, så blandingens sammensætning holder sig konstant.

Grafen på figur 25 er tegnet for forsøg 1 i tabel 2. Tabellen viser resultater for fem forskellige forsøg ved 425,4 °C. Forsøg 1, 2 og 3 startede man ved at fylde H_2 og I_2 i reaktionsbeholderen som beskrevet på forrige side.

Forsøg nr.	Ved starten af forsøget			Ved ligevægt			
	$[H_2]$ mM	$[I_2]$ mM	$[HI]$ mM	$[H_2]$ mM	$[I_2]$ mM	$[HI]$ mM	$\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$
1	10,67	11,97	0	1,83	3,13	17,67	54,5
2	11,34	7,52	0	4,56	0,74	13,54	54,3
3	11,35	9,04	0	3,56	1,25	15,59	54,6
4	0	0	4,49	0,48	0,48	3,53	54,1
5	0	0	10,69	1,14	1,14	8,41	54,4
						gennemsnit:	54,4

Tabel 2. Undersøgelser af ligevægten: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ved 425,4 °C. De aktuelle stofmængdekoncentrationer er angivet i mM (millimolær), dvs. 10^{-3} M.

Da reaktionen også kan »løbe baglæns«, kan man naturligvis også starte et forsøg med at anbringe en mængde HI i reaktionsbeholderen, og på den måde er forsøg 4 og 5 lavet.

I alle forsøgene ventede man så længe, at man kunne være sikker på, at systemet var nået til ligevægt. Så målte man de aktuelle stofmængdekoncentrationer af H_2, I_2 og HI i ligevægtsblandingen, hvorefter man anvendte disse til at beregne værdien af følgende brøk:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

Som tabellen viser, har brøken værdien 54,4 i alle fem forsøg, hvis vi ser bort fra en lille variation, som skyldes måleusikkerheden. Forsøgene viser altså, at den angivne brøk har en ganske bestemt værdi, når systemet er i ligevægt. Brøkens værdi ved ligevægt kaldes *ligevægtskonstanten*, og den betegnes K_c:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = K_c \qquad \text{(ved ligevægt)}$$

K_c har værdien 54,4. Det kan man eventuelt angive ved siden af reaktionsskemaet:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad K_c = 54{,}4 \quad (425{,}4\ °C)$$

Bemærk, at ligevægtskonstanten i dette tilfælde er en størrelse uden enhed, idet både tælleren og nævneren har enheden M^2.

Ligevægtskonstantens værdi afhænger af temperaturen. Det fremgår af følgende resultater:

$K_c = 60{,}9$	$K_c = 54{,}4$	$K_c = 49{,}7$	$K_c = 45{,}8$
393,6 °C	425,4 °C	457,6 °C	490,6 °C

Heraf kan vi se, at ligevægtsblandingens sammensætning ændrer sig lidt, hvis man ændrer temperaturen.

OPGAVE

5. Herover er angivet værdien af ligevægtskonstanter ved fire forskellige temperaturer for ligevægten $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$.

a) Vi starter med et system i ligevægt. Derefter hæver vi temperaturen og lader systemet komme i ligevægt igen. Hvad sker der med $[H_2]$, $[I_2]$ og $[HI]$ under dette forløb?

b) Vil det være en fordel med en høj eller en lav temperatur, hvis man ønsker at fremstille hydrogeniodid?

6. I et forsøg, som svarer til forsøg 4 og 5 i tabel 2, fylder man noget HI i en reaktionsbeholder, som derefter opvarmes til 490,6 °C. Efter at beholderen har stået to timer ved denne temperatur, er man sikker på, at systemet er nået til ligevægt, hvorefter man måler de aktuelle stofmængdekoncentrationer af I_2 og HI i beholderen. Man finder:

$[I_2] = 2{,}60 \cdot 10^{-3}$ M $\qquad$ $[HI] = 17{,}63 \cdot 10^{-3}$ M

a) Hvor stor er $[H_2]$ ved ligevægt i dette forsøg?

b) Beregn værdien af brøken $\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$.

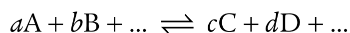
c) Hvad var [HI] i beholderen ved starten af forsøget?

d) Hvorfor indstiller ligevægten sig meget hurtigere ved 490,6 °C end ved 425,4 °C?

Ligevægtsloven

En ligevægt kaldes *homogen*, hvis ligevægtsblandingen er en homogen blanding. Vi vil foreløbig kun betragte homogene ligevægte. Der kan være tale om en gasformig ligevægtsblanding eller en ligevægt i opløsning. Heterogene ligevægte behandles side 56.

I forrige afsnit så vi et eksempel på en kemisk ligevægt. Som omtalt kan man udregne en brøk, som ved ligevægt antager en bestemt værdi. Tilsvarende gælder for andre kemiske ligevægte. Vi skriver et generelt reaktionsskema for en homogen ligevægt:



$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons cC + dD + \ldots$$

A, B, C og D angiver formlerne for de molekyler eller ioner, som indgår i ligevægten. Prikkerne antyder, at der kan være flere reaktionsdeltagere. De små bogstaver symboliserer reaktionsskemaets koefficienter. Ifølge den såkaldte *ligevægtslov* kan man opskrive en brøk, som ved ligevægt antager en ganske bestemt værdi:

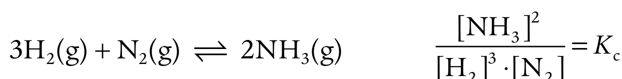
$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \ldots} = K_c \qquad \text{(ved ligevægt)}$$

Konstanten K_c kaldes *ligevægtskonstanten*. Dens værdi afhænger naturligvis af, hvilken reaktion der er tale om. Desuden afhænger den af temperaturen.

Brøken kaldes *reaktionsbrøken*. Den opskrives på grundlag af reaktionsskemaet. De aktuelle stofmængdekoncentrationer fra reaktionsskemaets *højre side* skal altid anbringes i *tælleren*. Reaktionsskemaets koefficienter indgår som eksponenter til de aktuelle stofmængdekoncentrationer. Vi ser på et konkret eksempel, nemlig ammoniakligevægten:



Cato Guldberg
1836-1902
Peter Waage
1833-1900
Matematikeren Guldberg og kemikeren Waage opstillede ligevægtsloven i 1864. I ældre litteratur kaldes ligevægtsloven *Guldberg-Waages lov* eller *massevirkningsloven*.



$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = K_c$$

For denne reaktion er $K_c = 0{,}058\ \text{M}^{-2}$ ved 500 °C. Bemærk, at ligevægtskonstanten K_c i dette tilfælde er en størrelse med enhed. Reaktionsbrøkens tæller har enheden M^2, mens nævnerens enhed er M^4, og dermed får brøken (og K_c) enheden M^{-2}.

Nordmændene *Guldberg* og *Waage* var de første, som opstillede ligevægtsloven. Det skete i 1864.

Enhver kemisk reaktion har en ligevægtskonstant. Når reaktionen er nået til ligevægt, er reaktionsbrøken lig med reaktionens ligevægtskonstant. Det er indholdet af ligevægtsloven. Ligevægtsloven gælder med stor nøjagtighed for reaktioner i gastilstanden og i meget fortyndede opløsninger.

I mere koncentrerede opløsninger kan der i mange tilfælde konstateres visse afvigelser fra ligevægtsloven, især hvis der indgår ioner i ligevægten. Afvigelserne skyldes, at de opløste partikler påvirker hinanden, og disse påvirkninger er naturligvis stærkere mellem ioner end mellem neutrale molekyler. For reaktioner i opløsning kan man sige, at ligevægtskonstanten vedrører forholdene i meget fortyndet opløsning.

En hurtig kemisk reaktion vil hurtigt komme i ligevægt, hvorimod der går lang tid, inden en langsom kemisk reaktion er nået til ligevægt. Undervejs mod ligevægtstilstanden er den aktuelle værdi for reaktionsbrøken forskellig fra ligevægtskonstanten:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \ldots} \neq K_c \qquad \text{(ikke-ligevægt)}$$

EKSEMPEL



1. Vi ser igen på hydrogeniodid-ligevægten:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad K_c = 54{,}4 \quad (425{,}4\ °C)$$

I en beholder ved 425,4 °C har man følgende aktuelle stofmængdekoncentrationer:

$$[H_2] = 2{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{M} \qquad [I_2] = 1{,}46 \cdot 10^{-3}\ \text{M} \qquad [HI] = 4{,}52 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

Er dette system nået til ligevægtstilstanden?

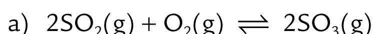
Løsning: Vi kan afgøre spørgsmålet ved at beregne reaktionsbrøken:

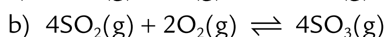
$$\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(4{,}52 \cdot 10^{-3}\ \text{M})^2}{2{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{M} \cdot 1{,}46 \cdot 10^{-3}\ \text{M}} = 6{,}28$$

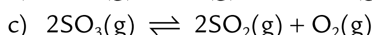
Da reaktionsbrøken er forskellig fra K_c (54,4), er systemet endnu ikke i ligevægt.
Reaktionsbrøken er »for lille«. Det betyder, at der vil ske nettoreaktion mod højre i reaktionsskemaet, dvs. noget H_2 og I_2 omdannes til HI. Dette får nemlig reaktionsbrøken til at vokse, og det fortsætter, indtil reaktionsbrøken er blevet lig med 54,4. Så er systemet i ligevægt.

OPGAVE

7. Opskriv ligevægtsloven for følgende ligevægte:

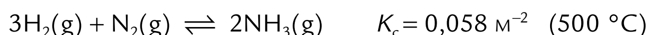

a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$


b) $4SO_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons 4SO_3(g)$


c) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$

Er der nogen sammenhæng mellem de tre ligevægtskonstanter?

8. Vi ser på ammoniakligevægten:


$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = 0{,}058\ \text{M}^{-2} \quad (500\ °C)$

En blanding af H_2, N_2 og NH_3 har følgende sammensætning:

$[H_2] = 0{,}131\ \text{M} \qquad [N_2] = 0{,}252\ \text{M} \qquad [NH_3] = 0{,}0213\ \text{M}$

Temperaturen er 500 °C. Er systemet i ligevægt?

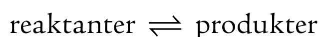
9. Stoffet dinitrogentetraoxid eksisterer som rent stof ved meget lav temperatur. Ved stuetemperatur er stoffet delvist omdannet til nitrogendioxid:


$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = 0{,}0032\ \text{M} \quad (20\ °C)$

Ligevægten indstiller sig lynhurtigt. Beregn den aktuelle stofmængdekoncentration af NO_2 i en beholder, hvor $[N_2O_4]$ er 0,12 M, når ligevægten har indstillet sig. Temperaturen er 20 °C.

Betydningen af ligevægtskonstanten

Vi skriver et forenklet reaktionsskema:


reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter

Reaktionen startes ved, at man blander reaktanterne sammen. Når ligevægten har indstillet sig, er reaktionsbrøken lig med reaktionens ligevægtskonstant K_c.

Reaktionsprodukternes aktuelle stofmængdekoncentrationer

indgår i reaktionsbrøkens tæller, mens reaktanternes aktuelle stofmængdekoncentrationer indgår i nævneren. Hvis der er tale om en reaktion med meget stor ligevægtskonstant, er brøkens tæller ved ligevægt meget større end nævneren. Det betyder, at reaktanterne er omdannet næsten fuldstændigt til reaktionsprodukterne. Ligevægten ligger meget langt mod højre. Vi kan også sige, at reaktionen forløber så godt som fuldstændigt.

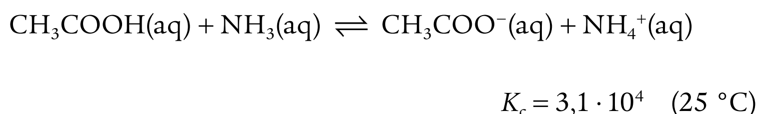
Som eksempel tager vi igen reaktionen mellem dihydrogen og diiod:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad K_c = 54{,}4 \quad (425{,}4\ °C)$$

Her er K_c ret stor, dvs. ligevægten ligger ret langt mod højre. H_2 og I_2 er ved ligevægt i stort omfang omdannet til HI.

Mange reaktioner har meget store ligevægtskonstanter. Som eksempel ser vi på en syre-baseligevægt i vandig opløsning:

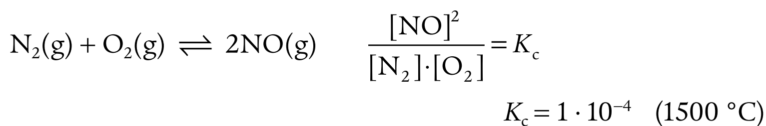


$$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

$$K_c = 3{,}1 \cdot 10^4 \quad (25\ °C)$$

Denne ligevægt ligger meget langt mod højre. Reaktionen mellem ethansyre og ammoniak forløber så godt som fuldstændigt. Syrebaseligevægte indstiller sig lynhurtigt.

Hvis der derimod er tale om en reaktion med en meget lille ligevægtskonstant, indeholder ligevægtsblandingen ikke ret meget af reaktionsprodukterne. Reaktionen er meget ufuldstændig. Ligevægten ligger langt mod venstre. Det gælder fx reaktionen mellem dinitrogen og dioxygen:



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \frac{[NO]^2}{[N_2]\cdot[O_2]} = K_c$$

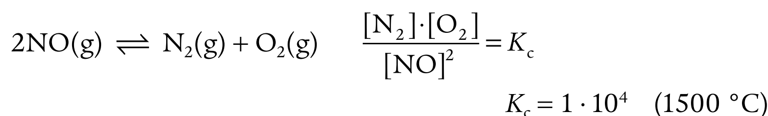
$$K_c = 1 \cdot 10^{-4} \quad (1500\ °C)$$

I dette tilfælde ligger ligevægten meget langt mod venstre, dvs. at den aktuelle stofmængdekoncentration af NO i ligevægtsblandingen er meget lille. N_2 og O_2 reagerer næsten ikke med hinanden.

Alligevel har reaktionen stor betydning. Den bevirker nemlig, at udstødningsgassen fra biler og røgen fra kraftværker og andre forbrændingsanlæg indeholder NO. Ved den høje tempe-

ratur i bilmotorer og andre forbrændingsanlæg reagerer lidt af luftens indhold af N_2 og O_2 og danner NO. Problemet med bilernes udledning af NO løses ved, at udstødningsgassen passerer en katalysator, som omdanner NO til blandt andet N_2 (jævnfør figur 21 side 25).

Hvis vi bytter om på venstre og højre side i reaktionsskemaet, får ligevægtskonstanten den reciprokke værdi:



$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g) \qquad \frac{[N_2]\cdot[O_2]}{[NO]^2} = K_c$$

$$K_c = 1 \cdot 10^4 \quad (1500\ °C)$$

Man kan se af den store ligevægtskonstant, at NO ved ophedning omdannes så godt som fuldstændigt til N_2 og O_2. Beregninger viser, at ligevægtskonstanten er endnu større ved stuetemperatur:



$$2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g) \qquad K_c = 3 \cdot 10^{30} \quad (20\ °C)$$

Man kan undre sig over, at stoffet NO eksisterer. NO burde omdannes stort set fuldstændigt til N_2 og O_2. Men reaktionshastigheden ved stuetemperatur er så uendelig lille, at man kan opbevare NO i årevis, uden at man kan konstatere, at der sker noget. Stoffet er *holdbart* ved stuetemperatur på grund af uendelig lille reaktionshastighed. Ved ophedning øges reaktionshastigheden, og så indstiller ligevægten sig.

Diamant og grafit udgør et tilsvarende eksempel. Som bekendt er begge stoffer rent carbon. Grafit er den stabile form ved stuetemperatur, men diamanter er (heldigvis) holdbare. Reaktionshastigheden for omdannelsen af diamant til grafit er uendelig lille. Et kemisk system kaldes *ustabilt*, når det ikke er i ligevægt, men hvis reaktionshastigheden er uendelig lille, er systemet *holdbart*.

I nogle tilfælde kan man få ligevægten til at indstille sig hurtigere ved at tilsætte en *katalysator*. Det forøger reaktionshastigheden, så ligevægten indstiller sig hurtigere. Det viser sig, at katalysatoren *ikke* påvirker ligevægtsblandingens sammensætning. Værdien for K_c ændres ikke ved katalysatortilsætning.

Tilsætter man katalysator til en ligevægtsblanding, ændres de to modgående reaktioners hastigheder lige meget. Derfor sker der ingen ændring af ligevægtens beliggenhed. En katalysator for en kemisk reaktion er også katalysator for den modsatte reaktion.



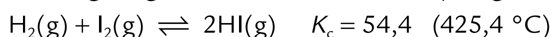
Figur 26. En diamant omdannes på sigt til grafit, men reaktionshastigheden er uendelig lille. Derfor er det sandt, når man siger, at »diamanter varer evigt«.

Som tidligere nævnt nedsætter en katalysator aktiveringsenergien. En nedsættelse af aktiveringsenergien for reaktionen mod højre har også betydning for den modsatte reaktion, jævnfør figur 20 side 24.

Antag, at man kender ligevægtskonstanten for en reaktion. Hvis man kender systemets sammensætning, når reaktionen starter, kan man beregne ligevægtsblandingens sammensætning. Eksempel 2 viser beregningsgangen.

EKSEMPEL

2. Vi betragter igen reaktionen mellem dihydrogen og diiod:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad K_c = 54{,}4 \quad (425{,}4\ °C)$$

Der fyldes så meget H_2 og I_2 i en reaktionsbeholder, at de aktuelle stofmængdekoncentrationer af de to stoffer bliver henholdsvis 0,0300 M og 0,0200 M. Temperaturen fastholdes på 425,4 °C. Beregn ligevægtsblandingens sammensætning.

Løsning: De aktuelle stofmængdekoncentrationer anføres under reaktionsskemaet:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	→	$2HI(g)$
start:	0,0300 M		0,0200 M		0 M
ligevægt:	0,0300 M − x		0,0200 M − x		$2 \cdot x$

I anden linje under reaktionsskemaet står et regneudtryk for de aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt.

x er en ubekendt, som er indført for at angive ændringerne i de aktuelle stofmængdekoncentrationer. $[H_2]$ og $[I_2]$ formindskes begge med x, mens [HI] vokser med $2 \cdot x$.

x angiver altså ændringen i den aktuelle stofmængdekoncentration for en reaktionsdeltager, som har koefficienten 1 i reaktionsskemaet, og x indføres som en positiv størrelse.

Når ligevægten har indstillet sig, er reaktionsbrøken lig med K_c:

$$\frac{(2 \cdot x)^2}{(0{,}0300\ \text{M} - x) \cdot (0{,}0200\ \text{M} - x)} = 54{,}4$$

x findes ved løsning af denne andengradsligning. Man får:

$$x = 0{,}0360\ \text{M} \quad \vee \quad x = 0{,}0180\ \text{M}$$

Den første løsning kan ikke anvendes, da den giver negative værdier for $[H_2]$ og $[I_2]$. Den anden løsning giver følgende aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt:

$$[H_2] = 0{,}0300\ \text{M} - x = 0{,}0300\ \text{M} - 0{,}0180\ \text{M} = 0{,}0120\ \text{M}$$

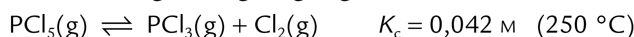
$$[I_2] = 0{,}0200\ \text{M} - x = 0{,}0200\ \text{M} - 0{,}0180\ \text{M} = 0{,}0020\ \text{M}$$

$[HI] = 2 \cdot x = 2 \cdot 0{,}0180\ \text{M} = 0{,}0360\ \text{M}$

Som prøve beregnes reaktionsbrøken med de fundne aktuelle stofmængdekoncentrationer. Man får værdien 54, det vil sige ligningen er løst korrekt. Afrundingen af de aktuelle stofmængdekoncentrationer til fire decimaler bevirker, at man ikke får værdien 54,4 præcist.

OPGAVE

10. Phosphorpentachlorid er et fast stof. Ved opvarmning overgår stoffet til gastilstanden, og hvis stoffet befinder sig i en lukket beholder, indstiller følgende ligevægt sig:

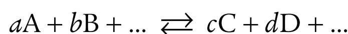


$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 0{,}042\ \text{M} \quad (250\ °C)$$

1,82 mol PCl_5 lukkes inde i en beholder, det har et volumen på 10,0 L. Systemet opvarmes til 250 °C, og denne temperatur fastholdes. Beregn de aktuelle stofmængdekoncentrationer af de tre reaktionsdeltagere, når ligevægten har indstillet sig.

Ikke-ligevægt

Vi vender tilbage til det generelle tilfælde:



$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows cC + dD + \ldots$$

Hvis systemet er i ligevægt, er reaktionsbrøken lig med reaktionens ligevægtskonstant K_c. Desuden ved vi, at de to modgående reaktioner forløber med samme hastighed.

Hvis der ikke er ligevægt, vil den ene af de to modgående reaktioner være dominerende, dvs. systemets sammensætning ændres. Det sker på en sådan måde, at systemet nærmer sig ligevægtstilstanden, og når der er gået tilstrækkelig lang tid, vil systemet være i ligevægt.

Idet vi angiver den dominerende reaktionsretning med en lang pil, kan vi skelne mellem to tilfælde:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \ldots} < K_c \qquad \longrightarrow$$

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^a \cdot \ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \ldots} > K_c \qquad \longleftarrow$$

I det første af de to tilfælde er reaktionsbrøken »for lille«. Der sker derfor nettoreaktion *mod højre*, som den lange pil angiver. Derved vokser brøkens tæller, mens nævneren aftager. Det fortsætter, indtil brøken er blevet lig med K_c, dvs. indtil der er ligevægt. Hvis reaktionen er meget langsom, vil der naturligvis gå uhyre lang tid, inden systemet er i ligevægt.

I det andet tilfælde er reaktionsbrøken »for stor«. Der sker nettoreaktion *mod venstre*, hvorved brøken aftager, og den ender med at være lig med K_c.

For nemheds skyld vil man ofte betegne reaktionsbrøken med Y, hvorefter ligevægtsloven kan skrives:

$$Y = K_c \qquad \text{(ved ligevægt)}$$

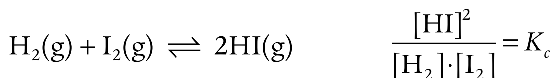
Kun ved ligevægt er reaktionsbrøken Y lig med ligevægtskonstanten K_c. Hvis Y er forskellig fra K_c, er der endnu ikke ligevægt:

$$Y < K_c \qquad \longrightarrow$$
$$Y > K_c \qquad \longleftarrow$$

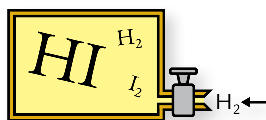
I de følgende afsnit skal vi lave forskellige *indgreb* i et *ligevægtssystem*. Indgrebet kan være en stoftilsætning, en volumenændring eller en temperaturændring. Bemærk, at systemet er i ligevægt, inden vi laver indgrebet. Som regel bevirker et indgreb, at systemet kommer ud af ligevægt, og vi skal interessere os for de processer, som sker, når ligevægten indstiller sig igen.

Ændring af en reaktionsdeltagers stofmængdekoncentration

Som eksempel ser vi på ligevægten:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = K_c$$



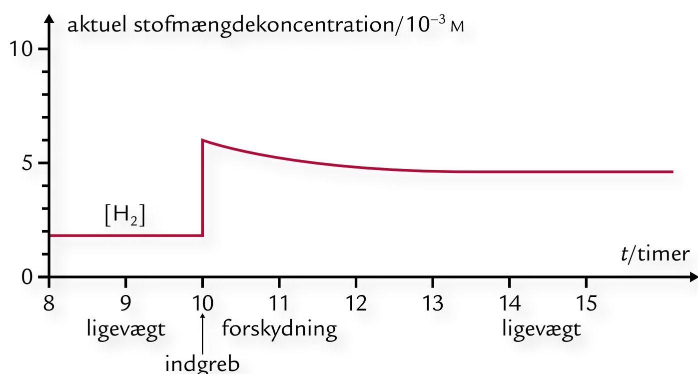
Figur 27. Via et rør med en hane kan man tilsætte stof til ligevægtsblandingen.

Systemet er i ligevægt, så reaktionsbrøken er lig med ligevægtskonstanten K_c. Pludselig foretages et indgreb i ligevægtssystemet, idet der tilsættes noget mere H_2, se figur 27. Derefter overlades systemet igen til sig selv. Indgrebet består udelukkende i en tilsætning af H_2. Systemets volumen eller temperatur ændres ikke.

Da $[H_2]$ indgår i nævneren, bevirker tilsætningen af H_2, at reaktionsbrøken bliver mindre, end den var før, dvs. den bliver mindre end K_c:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} < K_c \qquad \longrightarrow$$

Det betyder, at systemet er kommet *ud af ligevægt* ved indgrebet. Reaktionsbrøken er »for lille«, dvs. der sker nettoreaktion mod højre. Herved omdannes noget H_2 og I_2 til HI, og denne såkaldte *forskydning* mod højre fortsætter, indtil der igen er ligevægt.



Figur 28. Figuren er en fortsættelse af figur 25, idet dog kun $[H_2]$ er vist. Ved $t = 10$ timer tilsættes noget H_2. Dette indgreb bevirker en forskydning mod højre, hvorved der forbruges H_2.

Figur 28 viser en grafisk afbildning af et konkret eksempel, som svarer til beskrivelsen ovenfor. Figuren viser ændringerne af $[H_2]$ under hele forløbet fra den gamle ligevægt til den nye ligevægt. Man ser på figuren, at forskydningen sker meget langsomt. Dette skyldes naturligvis, at der er tale om en langsom kemisk reaktion.

Indgrebet er en forøgelse af $[H_2]$. Ved den efterfølgende forskydning forbruges der noget H_2, hvorved $[H_2]$ formindskes noget. Forskydningen *formindsker* virkningen af indgrebet. Det viser sig at være et generelt princip:

> Et ydre indgreb i et ligevægtssystem fremkalder en forskydning, som *formindsker* virkningen af indgrebet.

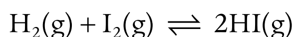
Denne regel kaldes *Le Chateliers princip*. Man kan forudsige forskydningens retning ved at anvende Le Chateliers princip, men man skal være forsigtig, da man let kan komme til at drage fejlagtige slutninger. I det følgende vil vi så vidt muligt forudsige for-



Henry Le Chatelier
1850-1936
Fransk kemiker. Han formulerede princippet om forskydning af kemiske ligevægte i 1884.

skydningens retning ved at anvende ligevægtsloven og se på ændringen af reaktionsbrøken.

Man kan naturligvis lave andre indgreb i den betragtede ligevægt:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

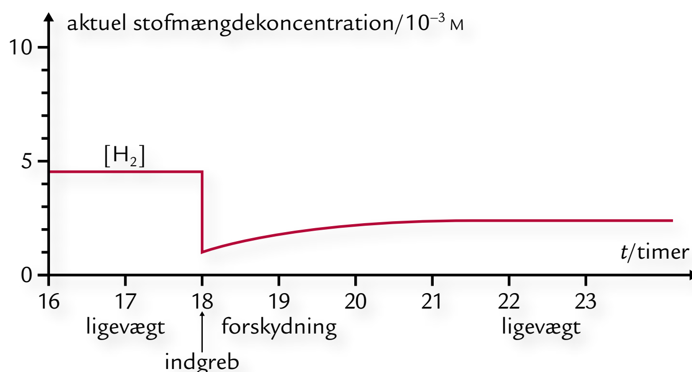
Man kan fx tilsætte noget I_2. Derved gøres reaktionsbrøken mindre end K_c, og det bevirker en forskydning mod højre.

Hvis man i stedet tilsætter noget HI til en ligevægtsblanding, gør man reaktionsbrøken større end K_c:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} > K_c \qquad \longleftarrow$$

Dette indgreb gør reaktionsbrøken »for stor«, dvs. indgrebet efterfølges af en forskydning mod venstre.

Man kan også lave et indgreb, hvor man *nedsætter* den aktuelle stofmængdekoncentration af en reaktionsdeltager. Man kan fx tilsætte et stof, som reagerer med H_2 i en hurtig kemisk reaktion. Indgrebet er en formindskelse af $[H_2]$, dvs. reaktionsbrøken gøres større end K_c. Dette indgreb bevirker altså en forskydning mod venstre, hvorved der dannes noget mere H_2 (og I_2). Figur 29 er en grafisk afbildning af dette forløb. Man ser tydeligt, at forskydningen modvirker indgrebet i overensstemmelse med Le Chateliers princip.



Figur 29. En fortsættelse af figur 28. Ved $t = 18$ timer tilsættes et stof, som lynhurtigt reagerer med H_2. Dette indgreb giver en forskydning mod venstre, hvorved der dannes mere H_2.

OPGAVE

11. Vi har et system i ligevægt: $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Angiv forskydningens retning ved følgende indgreb:

a) Der tilsættes N_2.

b) Der tilsættes et stof, som reagerer med NH_3.

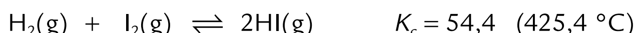
c) Der tilsættes et stof, som reagerer med H_2.

Beregning af en forskydning

Eksempel 3 viser, hvordan man kan beregne ændringerne i de aktuelle stofmængdekoncentrationer ved en forskydning. Der er tale om den forskydning, som er afbildet grafisk på figur 28 (side 41).

EKSEMPEL

3. Vi skal regne på hydrogeniodid-ligevægten ved 425,4 °C. Antag, at vi i en beholder har en ligevægtsblanding som angivet for forsøg 1 i tabel 2 (side 31):

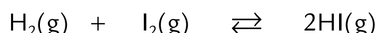


$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad K_c = 54{,}4 \quad (425{,}4\ °C)$$

ligevægt:	0,00183 M	0,00313 M	0,01767 M

Som eksempel tilsætter vi så meget H_2, at den aktuelle stofmængdekoncentration af H_2 pludselig øges til 0,00600 M. Beregn reaktionsdeltagernes aktuelle stofmængdekoncentrationer, når ligevægten har indstillet sig igen.

Løsning: De aktuelle stofmængdekoncentrationer lige efter indgrebet noteres under reaktionsskemaet, og på linjen nedenunder skrives den nye ligevægtsblandings sammensætning:



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$$

lige efter indgreb:	0,00600 M	0,00313 M	0,01767 M
ligevægt igen:	0,00600 M − x	0,00313 M − x	0,01767 M + 2 · x

I reaktionsskemaet er der anvendt $\rightleftarrows$ i stedet for $\rightleftharpoons$. Der er jo ikke ligevægt under den forskydning, vi skal regne på.

Når ligevægten atter har indstillet sig, er reaktionsbrøken lig med K_c:

$$\frac{(0{,}01767\ \text{M} + 2 \cdot x)^2}{(0{,}00600\ \text{M} - x) \cdot (0{,}00313\ \text{M} - x)} = 54{,}4$$

x findes ved løsning af denne andengradsligning. Man får:

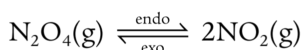
$$x = 0{,}00984\ \text{M} \qquad \vee \qquad x = 0{,}00143\ \text{M}$$

Den første løsning kan ikke bruges, da den vil gøre $[H_2]$ og $[I_2]$ negative. Herefter kan vi beregne de aktuelle stofmængdekoncentrationer i den nye ligevægtsblanding:

$$[H_2] = 0{,}00600\ \text{M} - x = 0{,}00600\ \text{M} - 0{,}00143\ \text{M} = 0{,}00457\ \text{M}$$
$$[I_2] = 0{,}00313\ \text{M} - x = 0{,}00313\ \text{M} - 0{,}00143\ \text{M} = 0{,}00170\ \text{M}$$
$$[HI] = 0{,}01767\ \text{M} + 2 \cdot x = 0{,}01767\ \text{M} + 2 \cdot 0{,}00143\ \text{M} = 0{,}02053\ \text{M}$$

Temperaturændringer

Som tidligere nævnt afhænger ligevægtskonstanter af temperaturen. Derfor ændres en ligevægts beliggenhed, når temperaturen ændres. I denne sammenhæng er det afgørende, om reaktionen (dvs. reaktionen mod højre) er *exoterm* eller *endoterm*. Som eksempel anvender vi igen ligevægten:



farveløs brun

I dette tilfælde er reaktionen mod højre endoterm, og det er egentlig ikke så underligt. Der skal nemlig sprænges en binding for at adskille N_2O_4-molekylet i to dele.

Når reaktionen mod højre er endoterm, er reaktionen mod venstre exoterm i nøjagtig samme grad.

Som angivet er NO_2 et brunt stof, mens N_2O_4 er farveløs. Ved forsøget på figur 30 undersøger man temperaturens indflydelse på ligevægtens beliggenhed. Der anvendes et tilsmeltet glasrør med en ligevægtsblanding.



Figur 30. Forskydning af ligevægten: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Reaktionsblandingen er placeret i henholdsvis isvand (til venstre), ved stuetemperatur (i midten) og i varmt vand (til højre).

Ved opvarmning bliver blandingen mere brun, dvs. der sker en forskydning mod højre; det er i den endoterme reaktions retning. Ved afkøling sker der en forskydning i den exoterme reaktions retning. Det viser sig at være en regel, som gælder generelt:

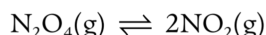
Hvis temperaturen hæves, sker der en forskydning i den endoterme reaktions retning.

Hvis temperaturen sænkes, sker der en forskydning i den exoterme reaktions retning.

Det er i overensstemmelse med Le Chateliers princip. Hvis vi hæ-

ver systemets temperatur, modvirkes temperaturforhøjelsen ved en forskydning i den endoterme reaktions retning.

Som nævnt hænger forskydningen sammen med, at ligevægtskonstanten afhænger af temperaturen:



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

$K_c = 0{,}00057$ M	$K_c = 0{,}0032$ M	$K_c = 0{,}44$ M
0 °C	20 °C	100 °C

I dette tilfælde vokser K_c, hvis temperaturen øges. En forøgelse af K_c svarer til en forskydning mod højre. Ved opvarmning bliver blandingen omgående mere brun. Reaktionshastigheden er så stor, at den nye ligevægt indstiller sig meget hurtigt.

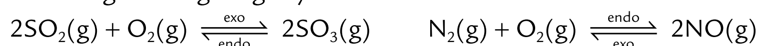
Vi kan formulere følgende regel:

Er reaktionen mod højre endoterm, *vokser* K_c, når temperaturen stiger.

Er reaktionen mod højre exoterm, *aftager* K_c, når temperaturen stiger.

OPGAVE

12. Vi betragter to ligevægtssystemer i hver sin beholder:



$$2SO_2(g) + O_2(g) \underset{\text{endo}}{\overset{\text{exo}}{\rightleftharpoons}} 2SO_3(g) \qquad N_2(g) + O_2(g) \underset{\text{exo}}{\overset{\text{endo}}{\rightleftharpoons}} 2NO(g)$$

Hvad sker der i de to tilfælde, hvis man øger temperaturen?

13. På side 32 er der anført ligevægtskonstanter for ligevægten $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ved forskellige temperaturer. Er reaktionen mod højre exoterm, eller er den endoterm?

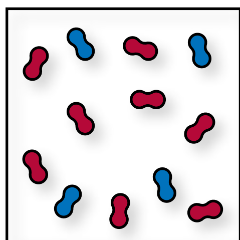
Gasser

Inden vi går videre med at behandle ligevægte, hvor der indgår gasser, skal vi se lidt nærmere på *idealgasloven*, som kort blev beskrevet i *Basiskemi C*:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad R = 0{,}0831 \, \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Gaskonstanten *R* er angivet med en enhed, som passer til, at gassens volumen *V* regnes i liter og dens tryk *p* i bar. Gassens stofmængde n har enheden mol og den absolutte temperatur *T* enheden kelvin.

En gas siges at være en ideal gas, hvis den følger idealgasloven helt præcist. Der kan komme små afvigelser, hvis gasmolekylerne påvirker hinanden, og det sker, hvis gassen er tæt på at overgå til væsketilstanden, eller hvis trykket er højt, men ellers opfører alle gasser sig med ret stor nøjagtighed som ideale gasser.



Figur 31. Beholderen rummer en blanding af to gasser. De blå molekyler kan fx være N_2 og de røde O_2.

Vi skal nu betragte en gasblanding, se figur 31. Det kan fx være en blanding af dinitrogen og dioxygen. Idealgasloven kan bruges på blandingen, hvis vi lader *n* betyde summen af de to gassers stofmængder:

$$n = n(\mathrm{N_2}) + n(\mathrm{O_2})$$

Vi får da følgende formel til beregning af gasblandingens tryk *p*:

$$p = \frac{(n(\mathrm{N_2}) + n(\mathrm{O_2})) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n(\mathrm{N_2}) \cdot R \cdot T}{V} + \frac{n(\mathrm{O_2}) \cdot R \cdot T}{V}$$

Her betegner *V* naturligvis igen gasblandingens (beholderens) volumen, mens *T* angiver gasblandingens absolutte temperatur.

Vi viste ovenfor, at gasblandingens tryk kan skrives som en sum af to led, som vi nu vil betegne $p(\mathrm{N_2})$ og $p(\mathrm{O_2})$:

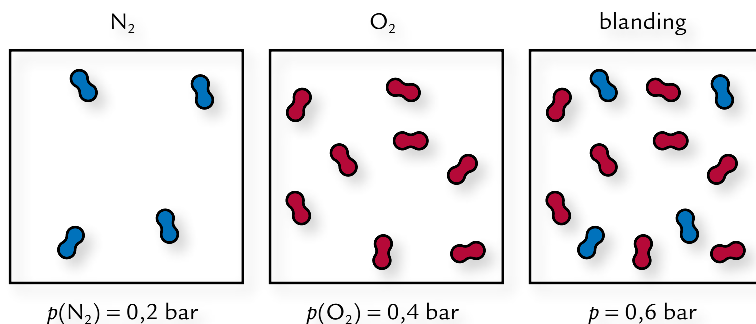
$$p(\mathrm{N_2}) = \frac{n(\mathrm{N_2}) \cdot R \cdot T}{V} \qquad p(\mathrm{O_2}) = \frac{n(\mathrm{O_2}) \cdot R \cdot T}{V}$$

Vi har da:

$$p = p(\mathrm{N_2}) + p(\mathrm{O_2})$$

$p(\mathrm{N_2})$ kaldes dinitrogens partialtryk. Det er det tryk, man ville få, hvis den pågældende mængde N_2 var alene til stede i beholderen. Partialtrykket for N_2 kan fx være 0,2 bar, se figur 32. På tilsvarende måde er $p(\mathrm{O_2})$ partialtrykket for dioxygen (fx 0,4 bar). Ifølge formlen får vi i dette tilfælde trykket 0,6 bar, hvis de to gasser er samtidigt i beholderen.

Vi har vist, at trykket i vores gasblanding er lig med summen af partialtrykkene. Denne lov, som kaldes Daltons lov, gælder for alle gasblandinger ved moderate tryk.



Figur 32. Gasblandingens tryk er lig med summen af de to gassers partialtryk.

En gasblandings tryk er lig med summen af partialtrykkene. (*Daltons lov*)

I gasblandingen udøver hver enkelt gas åbenbart et tryk, som er uafhængigt af tilstedeværelsen af andre gasser. Det er et udtryk for, at molekylerne ikke påvirker hinanden.

Daltons lov er en konsekvens af, at gasblandingen opfører sig som en ideal gas. Ved høje tryk begynder molekylerne som nævnt at påvirke hinanden, og så gælder idealgasloven og Daltons lov ikke længere helt præcist.

Vi betragter atter blandingen af dinitrogen og dioxygen på figur 32. Vi skal nu udlede en sammenhæng mellem dinitrogens partialtryk og totaltrykket. Følgende formler gælder:

$$p(N_2) \cdot V = n(N_2) \cdot R \cdot T \qquad \text{og} \qquad p \cdot V = (n(N_2) + n(O_2)) \cdot R \cdot T$$

Heraf fås ved division:

$$\frac{p(N_2)}{p} = \frac{n(N_2)}{n(N_2) + n(O_2)}$$

Højresiden angiver den brøkdel, som dinitrogens stofmængde udgør af den samlede stofmængde. Dette kalder man for dinitrogens *stofmængdebrøk*, og den betegnes $x(N_2)$.

Stofmængdebrøken for N_2 i blandingen af de to gasser N_2 og O_2 kan altså skrives som:

$$x(N_2) = \frac{n(N_2)}{n(N_2) + n(O_2)}$$

Tilsvarende kan stofmængdebrøken for O_2 skrives som:

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(N_2) + n(O_2)}$$

Det er klart, at summen af stofmængdebrøkerne for samtlige stoffer i blandingen er lig med 1:

$$x(N_2) + x(O_2) = 1$$

Sammenhængen mellem partialtrykket $p(N_2)$ og totaltrykket p kan nu skrives ved en kombination af de to ligninger nederst side 47:

$$p(N_2) = x(N_2) \cdot p$$

Tilsvarende gælder naturligvis for dioxygens partialtryk, så vi kan skrive:

$$p(O_2) = x(O_2) \cdot p$$

I blandingen af dinitrogen og dioxygen på figur 32 på side 47 er stofmængdebrøkerne for de to stoffer henholdsvis 1/3 og 2/3 (antallet af N_2-molekyler er halvt så stort som antallet af O_2-molekyler). Dinitrogens partialtryk er 1/3 af totaltrykket, mens partialtrykket for dioxygen er 2/3 af totaltrykket.

Der er en simpel sammenhæng mellem et stofs partialtryk og dets stofmængdekoncentration. Som eksempel kan vi igen betragte blandingen af dinitrogen og dioxygen. Partialtrykket for fx dinitrogen er givet ved formlen:

$$p(N_2) = \frac{n(N_2) \cdot R \cdot T}{V}$$

Heraf får man umiddelbart:

$$p(N_2) = [N_2] \cdot R \cdot T$$

Formlerne ovenfor kan generaliseres. Vi betragter en gasblanding, som indeholder stofferne A, B, C osv.:

$$p = p(A) + p(B) + p(C) + \ldots \qquad \text{(\textit{Daltons lov})}$$
$$p(A) = x(A) \cdot p$$
$$p(A) = [A] \cdot R \cdot T$$

OPGAVE

14. En beholder med et volumen på 10,0 L indeholder 1,43 g H_2, 5,72 g N_2 og 20,2 g CO_2. Gasblandingens temperatur er 20 °C.

a) Beregn de tre stoffers stofmængder, aktuelle stofmængdekoncentrationer og stofmængdebrøker.

b) Beregn totaltrykket og de tre stoffers partialtryk.

15. Vi har 100,00 L tør atmosfærisk luft ved 15 °C og 1,000 bar. Tør atmosfærisk luft indeholder 78,08 volumen% dinitrogen og 20,95 volumen% dioxygen (samt lidt argon og carbondioxid m.m.). Den betragtede luftmængdes indhold af dinitrogen og dioxygen svarer altså til 78,08 L rent dinitrogen og 20,95 L rent dioxygen ved 15 °C og 1,000 bar.

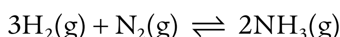
a) Beregn stofmængderne af N_2 og O_2.

b) Brug idealgasloven til at beregne de to gassers partialtryk i blandingen.

c) Hvordan kan man nemt beregne partialtrykkene, når man kender indholdet af gasserne i volumen%?

Ligevægtsloven med partialtryk

Vi betragter en gasformig ligevægtsblanding, fx:



$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Ligevægtsloven opskrives:

$$\frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = K_c \qquad \text{(ved ligevægt)}$$

I forrige afsnit viste vi, at partialtrykket for en gas er proportionalt med gassens aktuelle stofmængdekoncentration:

$$p(A) = [A] \cdot R \cdot T$$

Partialtrykket kan således betragtes som et mål for gassens aktuelle stofmængdekoncentration. Vi vil nu anvende partialtryk i ligevægtsloven:

$$\frac{p(NH_3)^2}{p(H_2)^3 \cdot p(N_2)} = K_p \qquad \text{(ved ligevægt)}$$

Den tilhørende ligevægtskonstant kaldes K_p. Vi vil *altid* bruge trykenheden bar, når vi anvender partialtryk i ligevægtsloven.

K_c og K_p er forskellige. Af ligevægtsudtrykket med K_p får vi:

$$K_p = \frac{p(NH_3)^2}{p(H_2)^3 \cdot p(N_2)} = \frac{[NH_3]^2 \cdot (R \cdot T)^2}{[H_2]^3 \cdot (R \cdot T)^3 \cdot [N_2] \cdot R \cdot T} = K_c \cdot (R \cdot T)^{-2}$$

I det generelle tilfælde får vi:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{c+d-a-b}$$

OPGAVE

16. Betragt ammoniakligevægten: $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.
I en ligevægtsblanding i en lukket beholder ved 450 °C måles følgende partialtryk for de tre gasser:

$p(NH_3)$	$p(N_2)$	$p(H_2)$
1,763 bar	6,675 bar	21,87 bar

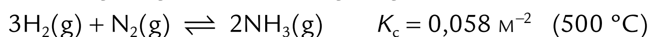
a) Beregn K_p ved 450 °C.

b) Beregn det totale tryk i beholderen ved ligevægt.

c) Undersøg, om nedenstående blandinger ved 450 °C er nået til ligevægt. Hvis ikke, angiv da nettoreaktionens retning, når ligevægten indstiller sig.

$p(NH_3)$	$p(N_2)$	$p(H_2)$
15,40 bar	19,42 bar	65,99 bar
325,9 bar	55,74 bar	210,8 bar

17. Vi betragter igen ammoniakligevægten:



$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = 0{,}058\ \text{M}^{-2} \quad (500\ °C)$$

a) Beregn K_p ved 500 °C.

En beholder med et rumfang på 1,0 L fyldes med 1,0 mol ammoniak. Beholderen opvarmes til 500 °C, hvorved ligevægten indstiller sig.

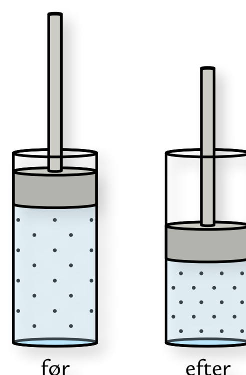
b) Beregn partialtrykket for ammoniak ved 500 °C, før reaktionen er gået i gang.

c) Beregn partialtrykkene for dihydrogen, dinitrogen og ammoniak, efter ligevægten har indstillet sig.

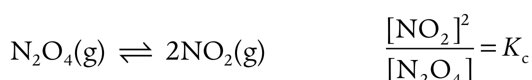
Volumenændringer (trykændringer)

Som før tænker vi os, at vi starter med et system i ligevægt. En ændring af systemets volumen medfører umiddelbart en ændring af *alle* reaktionsdeltagernes aktuelle stofmængdekoncentrationer, og det vil bringe de fleste systemer ud af ligevægt.

For ligevægte i opløsning kan man forøge systemets volumen ved at tilsætte mere af det rene opløsningsmiddel (fortynde opløsningen). For gasligevægte kan man ændre beholderens volumen. Det kan fx ske ved at forskyde et stempel, se figur 33. Som eksempel ser vi på gasligevægten:



Figur 33. Man kan ændre en gasblandings volumen ved at forskyde et stempel. Når voluminet gøres mindre, forøges molekyltætheden.



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K_c$$

Vi går i det følgende ud fra, at systemets temperatur holdes konstant. Antag, at systemets volumen pludselig halveres. Straks efter er begge de aktuelle stofmængdekoncentrationer *fordoblet*. Reaktionsbrøkens tæller bliver derved $2^2 = 4$ gange større, mens nævneren kun bliver 2 gange større. Halveringen af systemets volumen har gjort reaktionsbrøken dobbelt så stor, dvs. systemet er ikke i ligevægt:

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} > K_c \qquad \longleftarrow$$

Da reaktionsbrøken er »for stor«, sker der en forskydning mod venstre. Opgave 19 på side 52 belyser denne argumentation med et taleksempel, som også viser, hvordan man kan beregne forskydningen.

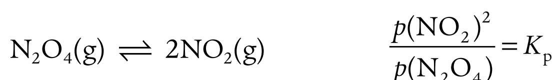
Hver gang vores reaktion går »en tak« mod venstre, bliver to NO_2-molekyler til et enkelt N_2O_4-molekyle. Det samlede antal molekyler formindskes altså ved forskydningen.

Ved indgrebet (halveringen af voluminet) har vi fordoblet »molekyltætheden« i systemet. Systemet svarer med at formindske det samlede antal molekyler, hvorved indgrebet modvirkes i overensstemmelse med Le Chateliers princip.

Hvis man øger systemets volumen (fortynder), giver forskydningen en forøgelse af det samlede antal molekyler.

I stedet for at argumentere vha. de aktuelle stofmængdekoncentrationer kan man med fordel gennemføre begrundelserne ved

hjælp af partialtryk. Lad os igen se på ligevægten, denne gang med angivelse af K_p:



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \frac{p(NO_2)^2}{p(N_2O_4)} = K_p$$

Hvis beholderens volumen halveres, vil det totale tryk i beholderen umiddelbart efter være fordoblet, men det betyder selvfølgelig også, at begge partialtrykkene vil være fordoblet. Det vil sige, at lige når indgrebet er foretaget, har vi:

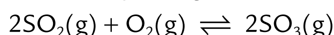
$$\frac{p(NO_2)^2}{p(N_2O_4)} > K_p \qquad \longleftarrow$$

Igen lægger man mærke til, at reaktionsbrøkens tæller ved indgrebet »vokser mere« (2^2) end nævneren (2), hvorved reaktionsbrøken bliver »for stor«, og der sker en forskydning mod venstre, indtil der igen er ligevægt.

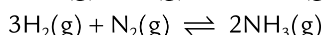
Man kan også benytte Le Chateliers princip til at forklare forskydningen. Indgrebet bevirker, at trykket i systemet forøges, hvilket giver en forskydning i den retning, der vil resultere i et fald i trykket. Og det er netop mod venstre. Ved en forskydning mod venstre formindskes det samlede antal molekyler i beholderen, hvorved trykket bliver mindre.

OPGAVE

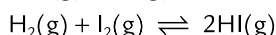
18. Vi skal se på indgreb i tre forskellige ligevægte:



$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$



$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$



$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

Besvar følgende spørgsmål for hver af de tre ligevægte:

a) Systemets volumen halveres. Hvad sker der med reaktionsbrøkens værdi?
b) I hvilken retning sker der forskydning?
c) Hvad sker der med antallet af molekyler ved forskydningen?

19. Vi betragter en beholder, der indeholder N_2O_4 og NO_2 ved 20 °C. Ligevægtskonstanten er anført til højre for reaktionsskemaet:



$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g) \qquad K_c = 0{,}0032$ M (20 °C)

	$N_2O_4(g)$	$2NO_2(g)$
ligevægt:	0,100 M	0,0179 M
lige efter volumenhalvering:	0,200 M	0,0358 M

a) Beregn reaktionsbrøkens værdi med de aktuelle stofmængdekoncentrationer, som står i første linje under reaktionsskemaet. Kommentér resultatet.

Voluminet halveres, hvilket fordobler begge stoffers aktuelle stofmængdekoncentrationer.

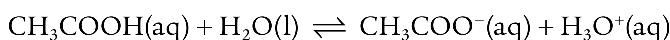
b) Beregn reaktionsbrøkens værdi lige efter volumenhalveringen, og kommentér resultatet.

Derefter sker der en forskydning, så systemet atter kommer i ligevægt.

c) Beregn de aktuelle stofmængdekoncentrationer i den nye ligevægtsblanding.

Opløsningsmidlet som reaktionsdeltager

Hvis man opløser ethansyre i vand, reagerer nogle af syremolekylerne med vand:



$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Dette er et eksempel på en reaktion, hvor opløsningsmidlet optræder som reaktionsdeltager. Opløsningsmidlet indtager en særstilling, idet det anvendes i meget større mængde end de øvrige reaktionsdeltagere.

Opløsning	Vandindhold	$[H_2O]$	$x(H_2O)$
0,10 M CH_3COOH	993 g/L	55,12 M	0,9982
0,010 M CH_3COOH	997 g/L	55,34 M	0,9998

Tabel 3. Vandindholdet i to ethansyreopløsninger.

Tabel 3 angiver vandindholdet i to forskellige ethansyreopløsninger. Tabellen forklares nærmere i det følgende.

Ethansyres molare masse er 60 g/mol. Hvis man skal lave 1 liter 0,10 M CH_3COOH, skal man anvende 0,10 mol CH_3COOH, dvs. 6,0 g CH_3COOH.

Ethansyren afvejes i en 1 liter målekolbe, hvorefter der fyldes op med rent vand til mærket på målekolbens hals. Ved vejning af målekolben før og efter vandpåfyldning kan man finde ud af, at der skal bruges 993 g vand.

Hvis man på tilsvarende måde laver 1 liter 0,010 M CH_3COOH, skal man bruge 0,60 g ethansyre og 997 g vand, dvs. næsten samme mængde vand som før.

Man kan beregne den aktuelle stofmængdekoncentration af vand i de to opløsninger. Med 0,10 M CH_3COOH som eksempel får vi:

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{993\,g}{18{,}016\,g/mol} = 55{,}12\ mol$$

$$[H_2O] = \frac{n(H_2O)}{V} = \frac{55{,}12\ mol}{1{,}000\ L} = 55{,}12\ \text{M}$$

Vi har set bort fra, at lidt af vandet er forbrugt ved reaktionen. Forbruget af vand er imidlertid så lille, at denne fejl er helt ubetydelig.

I 0,010 M CH_3COOH beregnes vands aktuelle stofmængdekoncentration på tilsvarende måde til 55,34 M. Vand har stort set samme aktuelle stofmængdekoncentration i de to ethansyreopløsninger. Det betyder, at vand har samme »virkning« på ligevægten i de to tilfælde.

Man anvender imidlertid ikke vands stofmængdekoncentration, når man opskriver ligevægtsloven. I stedet for anvendes *stofmængdebrøken*, som blev forklaret side 47.

Vi vender nu tilbage til tabel 3. 1 liter 0,10 M CH_3COOH indeholder 0,10 mol CH_3COOH og 55,12 mol H_2O. Vi får da:

$$x(H_2O) = \frac{55{,}12\ mol}{55{,}12\ mol + 0{,}10\ mol} = 0{,}9982$$

Vi ser stadig bort fra, at lidt af ethansyren og vandet har reageret, men denne fejl er helt uden betydning.

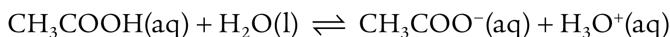
Hvis der slet ikke var ethansyre til stede, dvs. kolben indeholder rent vand, ville stofmængdebrøken for vand naturligvis være lig 1. Det gælder generelt, at hvis et stof A foreligger som rent stof, er stofmængdebrøken for A lig 1:

$$x(A) = 1 \qquad \text{(rent stof)}$$

På samme måde beregnes vands stofmængdebrøk i 0,010 M CH_3COOH til 0,9998. Vand er det helt dominerende stof i de to

opløsninger, og vands stofmængdebrøk får derfor en værdi tæt på 1 i begge tilfælde.

Vi vedtager nu, at opløsningsmidlet skal indgå med sin stofmængdebrøk, når vi opskriver ligevægtsloven:



$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$\frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\cdot x(H_2O)} = K$$

I de betragtede opløsninger er vands stofmængdebrøk meget tæt på 1. Hvis vi sætter stofmængdebrøken lig med 1, bliver ligevægtsudtrykket:

$$\frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_s$$

Ligevægtskonstanten betegnes i dette tilfælde K_s. Denne konstant omtales nærmere i næste kapitel.

Når vi sætter vands stofmængdebrøk til 1, siger vi strengt taget, at vandets virkning på ligevægten svarer til den virkning, som rent vand ville have. Denne tilnærmelse er naturligvis kun gyldig, hvis opløsningen ikke afviger ret meget fra rent vand, dvs. opløsningen skal være meget fortyndet.

Det fremgår af gennemgangen ovenfor, at opløsningsmidlet får særbehandling ved opskrivning af ligevægtsloven:

Opløsningsmidlet indgår i reaktionsbrøken med sin stofmængdebrøk.

I meget fortyndet opløsning sættes stofmængdebrøken lig med 1.

Vi vil anse en opløsning for at være meget fortyndet, hvis det opløste stofs formelle stofmængdekoncentration er 1 M eller derunder.

Læg mærke til, at H_2O er markeret på en særlig måde i reaktionsskemaet, idet formlen efterfølges af (l), mens de øvrige formler er mærket (aq).

Heterogene ligevægte

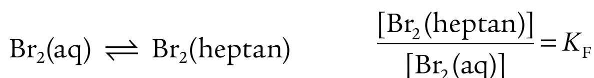
Vi har indtil nu omtalt homogene ligevægte, dvs. ligevægte hvor alle reaktionsdeltagerne befinder sig i samme fase i en opløsning eller i gastilstand. En ligevægt kaldes *heterogen*, hvis reaktionsdeltagerne befinder sig i forskellige faser.

Vi ser først på nogle simple forsøg med heterogene systemer. I første eksempel tilsætter vi lidt ren heptan til en opløsning af Br_2 i vand (bromvand). Da vand og heptan ikke er blandbare, giver det et tofasesystem. Ryster man blandingen, går det meste af dibromet op i heptanfasen. Efter nogen tids omrystning er der ligevægt mellem dibrom i vandfasen og dibrom i heptanfasen, se figur 34.



Figur 34. Efter omrystning af den heterogene blanding af bromvand og heptan, vil dibrom hovedsageligt findes i heptanfasen.

Ligevægtsloven gælder for denne ligevægt:

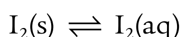


$$Br_2(aq) \rightleftharpoons Br_2(heptan) \qquad \frac{[Br_2(heptan)]}{[Br_2(aq)]} = K_F$$

Når et stof på denne måde fordeler sig mellem to væskefaser, siger man, at der har indstillet sig en *fordelingsligevægt*, og ligevægtskonstanten K_F kaldes fordelingsforholdet.

I det betragtede tilfælde er K_F meget større end 1. Det er et tegn på, at dibrom er meget lettere opløseligt i heptan end i vand. Når man ryster blandingen af bromvand og heptan, sker der en såkaldt *ekstraktion* (udtrækning) af dibrom fra vand over i heptan.

I nogle tilfælde indgår der et rent stof i en ligevægt. Som eksempel tager vi den ligevægt, som indstiller sig, hvis man ryster en blanding af diiod og vand i længere tid:



$$I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$$



Figur 35. Opløsninger af diiod i vand. I glas 1 er opløsningen umættet, mens opløsningerne i glas 2 og 3 begge er mættede opløsninger af diiod. Selv tilsætning af ekstra meget fast diiod vil ikke forøge $[I_2]$ i den mættede opløsning.

Når ligevægten har indstillet sig (figur 35), har man en mættet opløsning. Spørgsmålet er nu, om man kan få mere diiod i opløsning ved at tilsætte nogle flere krystaller af diiod. Det viser sig, at det kan man ikke. Mængden af $I_2(s)$ har ingen indflydelse på ligevægtens beliggenhed. Vi kan sige, at $I_2(s)$ har *konstant virkning*, uanset hvor meget der er til stede.

Ved opskrivningen af ligevægtsloven skal man udelade det rene stof $I_2(s)$, og man får følgende simple udtryk:

$$[I_2(aq)] = K \qquad K = 1{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{M} \quad (20\ °\text{C})$$

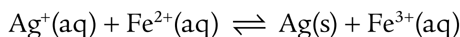
Ligevægtskonstanten K er lig med den aktuelle stofmængdekoncentration af I_2 ved ligevægt, dvs. stofmængdekoncentrationen af I_2 i den mættede opløsning. K angiver opløseligheden af diiod i vand udtrykt i mol I_2 pr. liter opløsning.

Ligevægten indstiller sig naturligvis kun, hvis der er nok krystaller af diiod til stede, men ligevægtens beliggenhed er uafhængig af mængden af diiod. Tilsvarende gælder for andre ligevægte, hvori der indgår et rent stof på fast form eller væskeform:

Ved opskrivning af ligevægtsloven skal man udelade rene stoffer på fast form eller væskeform.

Vi har i forrige afsnit behandlet ligevægte i vandig opløsning, hvor vand optræder som reaktionsdeltager. I fortyndet vandig opløsning er der stort set tale om rent vand. Vi lod vand indgå i ligevægtsudtrykket med sin stofmængdebrøk, som vi satte til 1. Det svarer til, at vi tildeler vandet i opløsningen samme virkning som rent vand. På tilsvarende måde kunne vi sige, at et rent fast stof eller ren væske indgår med stofmængdebrøken 1 i ligevægtsudtrykket, men vi kan naturligvis lige så godt sige, at vi udelader det rene stof.

Eksemplerne indtil nu har været simple opløselighedsligevægte. Vi betragter nu en egentlig kemisk ligevægt:



$$Ag^{+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$$

Det er en redoxligevægt. Det ene reaktionsprodukt er et rent fast stof, som udelades ved opskrivningen af ligevægtsloven:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^{+}]\cdot[Fe^{2+}]} = K$$

OPGAVE

20. Opskriv ligevægtsloven for følgende ligevægte:

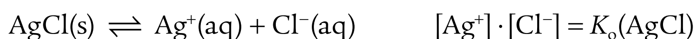
a) $H_2(g) + I_2(l) \rightleftharpoons 2HI(g)$

b) $Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

c) $PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

Opløselighedsprodukt

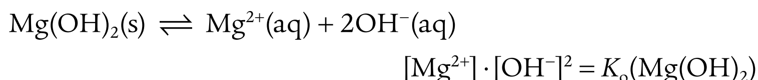
Vi betragter nu nogle situationer, hvor en tungtopløselig ionforbindelse er i ligevægt med de pågældende ioner i vandig opløsning, fx:



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \qquad [Ag^{+}]\cdot[Cl^{-}] = K_o(AgCl)$$

Ved opskrivningen af ligevægtsloven har vi udeladt det faste stof AgCl. Ligevægtskonstanten betegnes i dette tilfælde med K_o, og den kaldes for stoffets (her sølv(I)chlorids) opløselighedsprodukt.

Vi tager endnu et eksempel:



$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$$
$$[Mg^{2+}]\cdot[OH^{-}]^2 = K_o(Mg(OH)_2)$$

Ionforb.	K_o
AgCl	$1{,}78\cdot10^{-10}$ M^2
AgBr	$5{,}35\cdot10^{-13}$ M^2
AgI	$8{,}52\cdot10^{-17}$ M^2
Ag_2CrO_4	$1{,}12\cdot10^{-12}$ M^3
Ag_2S	$5{,}8\cdot10^{-50}$ M^3
$PbCl_2$	$1{,}70\cdot10^{-5}$ M^3
$Mg(OH)_2$	$5{,}61\cdot10^{-12}$ M^3
$CaCO_3$	$3{,}36\cdot10^{-9}$ M^2
$CaSO_4$	$4{,}93\cdot10^{-5}$ M^2
$BaSO_4$	$1{,}08\cdot10^{-10}$ M^2

Tabel 4. Nogle ionforbindelsers opløselighedsprodukter ved 25 °C.

Opløselighedsprodukter for en række ionforbindelser er anført i tabel 4. Bemærk, at opløselighedsproduktet for sølvhalogeniderne AgCl, AgBr og AgI aftager i overensstemmelse med rækkefølgen af Cl, Br og I i grundstoffernes periodesystem. Denne systematik bekræftes af, at AgF har et større opløselighedsprodukt end de tre andre sølvhalogenider (AgF er letopløselig i vand).

Det produkt af de aktuelle stofmængdekoncentrationer af

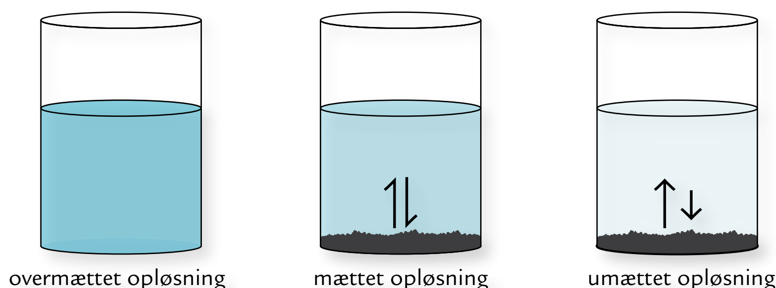
ionerne, som ligevægtsloven angiver, kaldes *ionproduktet*. Efter ionproduktets størrelse skelner man mellem følgende tre tilfælde, idet AgCl anvendes som eksempel:

$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > K_o(AgCl)$ *overmættet* opløsning

$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_o(AgCl)$ ligevægt; *mættet* opløsning

$[Ag^+] \cdot [Cl^-] < K_o(AgCl)$ *umættet* opløsning

De tre tilfælde er illustreret på figur 36 for et farvet stof (sølv(I)chlorid er hvidt). Den umættede og den mættede opløsning på figuren er i kontakt med et bundfald af det rene stof, men det behøver de naturligvis ikke være. Hvis der er bundfald nok, vil den umættede opløsning efterhånden blive mættet.



Figur 36. En overmættet, en mættet og en umættet opløsning af et farvet stof.

Hvis man vil fremstille en ionforbindelse ved en fældningsreaktion, skal man blande de pågældende ioner i så store stofmængdekoncentrationer, at ionproduktet bliver større end opløselighedsproduktet. Der sker da en udfældning, indtil opløsningen er mættet.

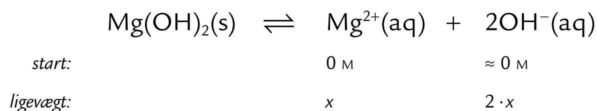
I nogle tilfælde har den første krystal dog vanskeligt ved at dannes, og den overmættede opløsning kan i så fald være ret holdbar. Krystallisationen kan startes ved podning, dvs. man tilsætter en lille krystal af stoffet. I nogle tilfælde kan man fremkalde krystallisation ved at gnide energisk med en spatel mod den indvendige beholdervæg.

EKSEMPEL

4. Anvend magnesiumhydroxids opløselighedsprodukt til at beregne stoffets opløselighed i vand ved 25 °C.

Løsning: Vi blander $Mg(OH)_2$ og rent vand. Som sædvanlig skriver vi

stofmængdekoncentrationerne ved start og ved ligevægt under reaktionsskemaet:



Ved ligevægt gælder der ifølge ligevægtsloven:

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = K_o(Mg(OH)_2)$$

Stoffets opløselighedsprodukt står i tabel 4. Vi får da:

$$x \cdot (2 \cdot x)^2 = 5{,}61 \cdot 10^{-12}\ \text{M}^3 \quad \Leftrightarrow$$

$$4 \cdot x^3 = 5{,}61 \cdot 10^{-12}\ \text{M}^3 \quad \Leftrightarrow$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{5{,}61 \cdot 10^{-12}\ \text{M}^3}{4}} = 1{,}12 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

I den mættede opløsning har vi følgende stofmængdekoncentrationer:

$[Mg^{2+}] = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ M $\qquad [OH^-] = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ M

$c(Mg(OH)_2) = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ M

Den formelle stofmængdekoncentration af $Mg(OH)_2$ i den mættede opløsning er $1{,}22 \cdot 10^{-4}$ M. Dette er stoffets opløselighed udtrykt i mol pr. liter opløsning. Vi kan beregne opløseligheden udtrykt i g pr. liter opløsning ved at gange den formelle stofmængdekoncentration med stoffets molare masse:

$$c(Mg(OH)_2) \cdot M(Mg(OH)_2) = 1{,}12 \cdot 10^{-4}\ \text{M} \cdot 58{,}33\ \text{g/mol} = 6{,}53 \cdot 10^{-3}\ \text{g/L}$$

Det svarer til $6{,}53 \cdot 10^{-4}$ g pr. 100 mL opløsning. Hyppigt angives stoffets opløselighed i g pr. 100 mL vand. Hvis der er tale om et tungtopløseligt stof, er det underordnet, om opløseligheden angives i g pr. 100 mL opløsning eller i g pr. 100 mL vand. 100 mL opløsning indeholder meget nær ved 100 mL vand. Undertiden angives opløseligheden i g pr. 100 g vand.

OPGAVE

21. Anvend opløselighedsproduktet i tabel 4 til at beregne sølv(I)chlorids opløselighed i vand ved 25 °C. Opløseligheden angives både i mol pr. liter og i g pr. 100 mL.

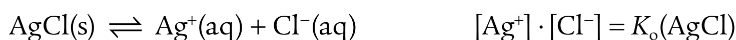
22. Anvend opløselighedsproduktet i tabel 4 for sølv(I)chromat til at beregne stoffets opløselighed i vand ved 25 °C.
Er sølv(I)chromat lettere eller tungere opløseligt i vand end sølv(I)chlorid?

23. Ved 10 °C er sølv(I)chlorids opløselighed i vand $8{,}9 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL. Beregn sølv(I)chlorids opløselighedsprodukt ved 10 °C.

24. 10 mL $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ M $AgNO_3$ blandes med 10 mL $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ M $CaCl_2$. Temperaturen er 25 °C. Dannes der bundfald ved sammenblandingen?

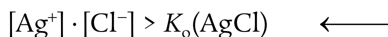
Indgreb i en opløselighedsligevægt

Som eksempel tager vi igen opløselighedsligevægten for sølv(I)chlorid:



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad [Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_o(AgCl)$$

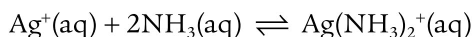
Lad os først tænke os, at vi gør den aktuelle stofmængdekoncentration af Cl^- større. Vi kan fx opløse noget NaCl i den mættede opløsning af sølv(I)chlorid. Hvis vi forøger $[Cl^-]$, gør vi ionproduktet større:



$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > K_o(AgCl) \qquad \longleftarrow$$

Indgrebet har bragt systemet ud af ligevægt. Der sker derefter en forskydning mod venstre, dvs. der udfældes sølv(I)chlorid, indtil ionproduktet atter er lig med ligevægtskonstanten (opløselighedsproduktet). Sølv(I)chlorid er altså mindre opløseligt i en chloridholdig opløsning end i rent vand.

Et andet indgreb kunne være at formindske $[Ag^+]$ i den mættede opløsning. Dette kan gøres ved at tilsætte et stof, der fjerner Ag^+ fra opløsningen ved at binde sig meget stærkt til Ag^+. En mulighed kunne være ammoniak, som kan danne en kompleks ion med Ag^+(se side 247).



$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(aq)$$

Denne ligevægt ligger langt mod højre. Dette betyder, at tilsætningen af ammoniak til den mættede opløsning af sølv(I)chlorid vil give en betydelig formindskelse af $[Ag^+]$ og dermed i ionproduktet. Når ionproduktet gøres mindre end opløselighedsproduktet, sker der en forskydning mod højre, dvs. der opløses mere sølv(I)chlorid.

Med de mængdeforhold, man normalt benytter i reagensglasforsøg, opløses sølv(I)chloridbundfald fuldstændigt ved tilsætning af fortyndet ammoniakvand (2 M NH_3).

OPGAVE

25. Der dannes et hvidt bundfald, når man til en mættet $PbCl_2$-opløsning tilsætter samme volumen 1 M NaCl. Hvad består bundfaldet af, og hvorfor dannes det?

Regler for opskrivning af reaktionsbrøken

Gasser kan som nævnt indgå i reaktionsbrøken enten med deres aktuelle stofmængdekoncentration eller deres partialtryk. For fremtiden vil vi normalt lade gasser indgå med deres partialtryk. Vi vil opstille reaktionsbrøken efter de regler, som er anført i tabel 5.

Tabel 5. Regler for opskrivning af reaktionsbrøken.

Reaktionsdeltager	Indgår med	Standardtilstand
Gas (g)	partialtryk	1 bar
Ion eller molekyle i vandig opløsning (aq)	aktuel stofmængdekoncentration	1 M
Ren væske (l) eller rent fast stof (s)	udelades	rent stof (ved 1 bar)
Opløsningsmidlet (l)	stofmængdebrøk	rent stof ($x = 1$)
Opløsningsmidlets stofmængdebrøk sættes lig med 1 i fortyndet opløsning.		

Begrebet *standardtilstand* uddybes i *Basiskemi A*. Foreløbig kan vi blot sige, at det er den tilstand, hvor den pågældende reaktionsdeltager indgår i reaktionsbrøken med et ettal. En gas er i standardtilstanden, når den har partialtrykket 1 bar. Denne oplysning fortæller os, at gassen skal indgå med sit partialtryk, som skal angives i bar.

Vi har efterhånden indført mange betegnelser for ligevægtskonstanter, fx K_c, K_p, K_v, K_F og K_o. Konstanten K_c svarer som bekendt til en reaktionsbrøk, hvor reaktionsdeltagerne indgår med deres aktuelle stofmængdekoncentrationer. Hvis en vilkårlig ligevægtskonstant blot betegnes med K, betyder det, at den tilhørende reaktionsbrøk er opstillet efter reglerne i tabellen. Reaktionsbrøken kaldes Y, hvorefter ligevægtsloven kan skrives:

$$Y = K \qquad \text{(ved ligevægt)}$$

Kun ved ligevægt er reaktionsbrøken Y lig med ligevægtskonstanten K. Hvis Y er forskellig fra K, er der endnu ikke ligevægt:




$$Y < K \quad \longrightarrow$$
$$Y > K \quad \longleftarrow$$

De lange pile angiver den dominerende reaktionsretning. Stofomdannelsen i pilens retning vil fortsætte, indtil Y er blevet lig med K, dvs. indtil der er ligevægt.

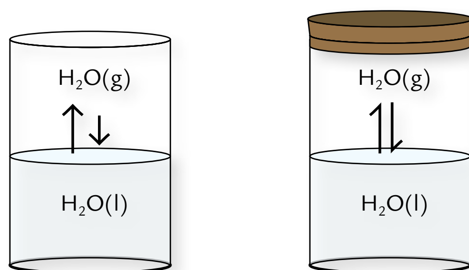
Destillation

Molekylerne i en væske bevæger sig, men de støder hele tiden mod nabomolekyler. Ved gunstige sammenstød kan et molekyle i en væskeoverflade få så meget fart på, at det kan overvinde tiltrækningen fra de andre molekyler og forlade væsken. Overgangen fra væsketilstanden til gastilstanden kaldes *fordampning*. Omvendt kan et molekyle fra dampen støde ind i væskeoverfladen og blive hængende. Stoffets overgang fra gastilstanden til væsketilstanden kaldes *fortætning*.

Figur 37 viser et åbent og et lukket glas med vand. Vandet i det åbne glas vil efterhånden fordampe helt. Også i det lukkede glas sker der fordampning, men når vandet har stået i glasset i et stykke tid, øges antallet af vandmolekyler i dampen ikke mere. Der har indstillet sig en ligevægt, hvor fordampning og fortætning sker med samme hastighed.



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad p(H_2O(g)) = K$$



Figur 37. I det lukkede glas har der indstillet sig en ligevægt mellem vand og vanddamp.

I ligevægtstilstanden siges dampen at være *mættet*. Vandet i glasset er rent vand, som indgår med stofmængdebrøken 1 i ligevægtsud-

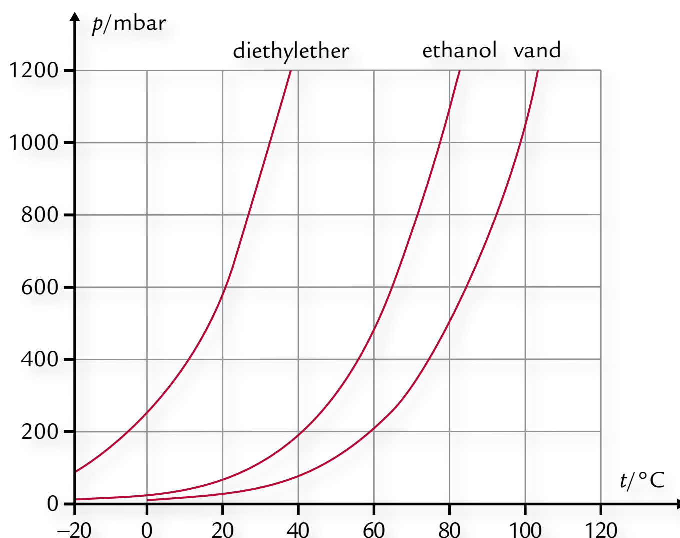
t	$p(H_2O(g))$
0,0 °C	6,11 mbar
5,0 °C	8,72 mbar
10,0 °C	12,28 mbar
15,0 °C	17,05 mbar
20,0 °C	23,38 mbar
25,0 °C	31,69 mbar
40,0 °C	73,81 mbar
60,0 °C	199,33 mbar
80,0 °C	473,75 mbar
100,0 °C	1013,25 mbar

Tabel 6. Mættet vanddamps tryk ved forskellige temperaturer.

trykket. Ligevægtskonstanten *K* angiver den mættede vanddamps partialtryk. *K* afhænger naturligvis af temperaturen, se tabel 6. I tabellen er damptrykket angivet i mbar (millibar), dvs. 10^{-3} bar.

Figur 38 viser damptrykskurver for diethylether, ethanol og vand. Diethylether er meget mere flygtigt end de to andre stoffer.

Vi tænker os nu, at vi opvarmer en væske i en *åben* beholder. Ved opvarmningen sker fordampningen hurtigere og hurtigere. I det øjeblik temperaturen kommer op på væskens *kogepunkt*, sker fordampningen ikke blot fra overfladen, men overalt i væsken.



Figur 38. Damptrykskurver for tre væsker.

Kogepunktet er den temperatur, hvor væskens damptryk er lig med det ydre tryk. Når temperaturen er kommet op på kogepunktet, kan dampen overvinde det ydre tryk og trænge væsken til side, så der kan dannes dampbobler i væsken, se figur 39. Dampdannelsen sker fortrinsvis ved den beholdervæg, hvor man tilfører varme. Hvis der er tale om en ren væske, holder temperaturen sig konstant under kogningen, forudsat trykket er konstant..

Man kan måle en væskes kogepunkt i forbindelse med en *destillation* af væsken. Figur 40 A viser en simpel destillationsopstilling. Man opvarmer væsken i destillationskolben, så den koger. Dampene passerer op forbi termometret og ud i svalerøret, hvor de afkøles og fortættes til væske, som opsamles i den anden kolbe.

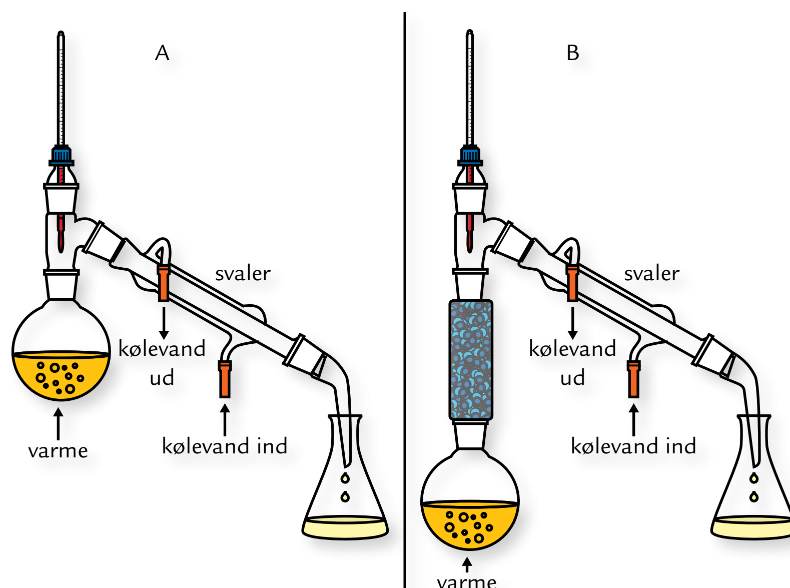
Når destillationen er godt i gang, kan man aflæse væskens kogepunkt på termometret. Ved destillation af et rent stof holder temperaturen sig konstant, indtil hele væsken er destilleret over.



Figur 39. Kogning af vand. Boblerne indeholder mættet vanddamp.

Destillation anvendes til adskillelse af homogene væskeblandinger, som består af væsker, der har forskellige kogepunkter. Vi tænker os en væskeblanding, som består af to væsker. Væskeblandingen hældes i destillationskolben, opstillingen til destillationen samles, og opvarmningen begynder.

Når temperaturen er steget til den lavestkogende væskes kogepunkt, destillerer denne væske af. Derefter stiger temperaturen op til kogepunktet for den højestkogende væske, som så destillerer af. Den opsamles i en anden kolbe. Som regel ligger der en *remanens* (rest) af højtkogende urenheder tilbage i destillationskolben.



Figur 40 A. Destillationsopstilling.

Figur 40 B. Opstilling til destillation med kolonne.

Ved starten af destillationen opsamler man ofte et såkaldt *forløb* af lavtkogende urenheder.

Det er dog kun, når kogepunktsforskellen er stor (større end 100 °C), at destillationen forløber så simpelt. Hvis kogepunktsforskellen er mindre, må man anvende en *destillationskolonne* for at få en god adskillelse, se figur 40 B. Når man destillerer med kolonne, fortættes en del af den opadstigende damp i kolonnen. Den derved dannede væske bevæger sig nedad gennem kolonnen som en tynd væskefilm, og fra kolonnens bund drypper den tilbage i kolben.

Kolonnen kan fx være fyldt med små plasticringe. Det bevirker, at væskefilmen får meget stor overflade, så der bliver god kontakt

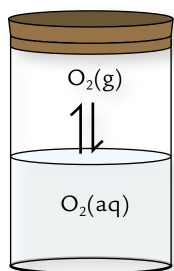
mellem væskefilmen og den opadstigende damp. Jo nærmere man kommer på en ligevægtsindstilling mellem væskefilm og damp, desto bedre adskillelse får man ved destillationen.

Selv om man anvender en god kolonne, er det dog ikke altid muligt at adskille en blanding af to væsker fuldstændigt. De to væsker kan nemlig danne en såkaldt *azeotrop blanding*. Ved en destillation opfører en azeotrop blanding sig som et rent stof. Fx danner vand og ethanol en azeotrop blanding. Den indeholder 4,43 masse% vand og 95,57 masse% ethanol. Hvis man destillerer ethanolopløsningen fra en alkoholgæring, kan man højst opnå, at destillatet indeholder 95,57 masse% ethanol.

OPGAVE

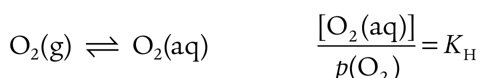
26. Hvad er kogepunkterne for diethylether, ethanol og vand ved trykket 0,60 bar (anvend figur 38 side 64)?

Gassers opløselighed i vand



Figur 41. Ligevægt mellem dioxygen på gasform og dioxygen opløst i vand.

Som eksempel kan vi se på opløseligheden af dioxygen i vand. Figur 41 viser noget vand, som er i kontakt med dioxygenholdig luft. Følgende ligevægt indstiller sig efterhånden:



$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq) \qquad \frac{[O_2(aq)]}{p(O_2)} = K_H$$

Ligevægtskonstanten K_H kaldes *Henry-konstanten*. Vi kan skrive ligevægtsudtrykket på følgende måde:

$$[O_2(aq)] = K_H \cdot p(O_2)$$

Venstresiden er den aktuelle stofmængdekoncentration af O_2 i vandet ved ligevægt. Det er *opløseligheden* af dioxygen i vand angivet i mol pr. liter opløsning. Formlen viser, at opløseligheden er proportional med partialtrykket af dioxygen i gasfasen. Denne lovmæssighed kaldes *Henrys lov*:

Opløseligheden af en gas i en væske er proportional med gassens partialtryk over opløsningen. (*Henrys lov*)

Henry-konstanten afhænger naturligvis af, hvilken gas og hvilket opløsningsmiddel der er tale om. Desuden afhænger konstantens værdi af temperaturen. Værdierne i tabel 7 gælder for vand som opløsningsmiddel. Størrelsen af den anførte Henry-konstant er et mål for gassens opløselighed i vand. Det fremgår af tabellen, at gassernes opløselighed aftager, når temperaturen hæves.

	10 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C
H_2	$8{,}62 \cdot 10^{-4}$	$8{,}00 \cdot 10^{-4}$	$7{,}75 \cdot 10^{-4}$	$7{,}25 \cdot 10^{-4}$	$7{,}04 \cdot 10^{-4}$
N_2	$8{,}13 \cdot 10^{-4}$	$6{,}80 \cdot 10^{-4}$	$6{,}33 \cdot 10^{-4}$	$5{,}24 \cdot 10^{-4}$	$4{,}48 \cdot 10^{-4}$
O_2	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	$8{,}55 \cdot 10^{-4}$
CO_2	$5{,}26 \cdot 10^{-2}$	$3{,}85 \cdot 10^{-2}$	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$2{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$

Tabel 7. Henry-konstant (K_H) for en række gasser i vand ved forskellige temperaturer. K_H er angivet i M · bar^{-1}.

Det har naturligvis stor biologisk betydning, at dioxygen kan opløses i vand. Hvis en vandoverflade er rolig, sker der kun en meget langsom tilførsel af dioxygen fra atmosfæren til vandet. Levende organismer i vandet bruger af vandets dioxygenindhold. Er der meget organisk stof i vandet (fx døde alger), øges bestanden af mikroorganismer. Deres forbrug af dioxygen kan blive så stort, at vandets indhold af dioxygen mere eller mindre opbruges (»iltsvind«).

Grundvand er normalt stort set fri for dioxygen. På vandværker »lufter« man vandet grundigt, se figur 42.

Ved luftningen opløses der dioxygen (og dinitrogen) i vandet. Dioxygenindholdet skal op over 5 mg/L, for at vandet kan bevare en frisk og god smag.



Figur 42. På vandværker lufter man vandet. Det kan ske ved at blæse atmosfærisk luft gennem vandet, eller man kan som her på vandværket ved Søndersø lade vandet plaske ned ad en luftningstrappe. Det gælder om at skabe en god kontakt mellem luft og vand.

Luftningen renser vandet. Fx bevirker den, at råvandets indhold af H_2S (dihydrogensulfid, svovlbrinte) og CH_4 (methan) fjernes. Desuden skal luftningen medvirke til at fjerne indholdet af jern og mangan. Råvand indeholder jern i form af Fe^{2+}. Når vandet optager dioxygen ved luftningen, sker der efterhånden en oxidation af Fe^{2+} til Fe^{3+}, der fælder ud som FeO(OH) (okker). På tilsvarende måde oxideres vandets indhold af Mn^{2+} til det uopløselige stof MnO_2 (brunsten). Derefter fjerner man bundfaldene ved at lede vandet gennem et filter.

Hvis man opvarmer drikkevand i et bægerglas, kan man se, at der dannes gasbobler. Det sker vel at mærke, inden temperaturen når helt op på vandets kogepunkt. Gasboblerne dannes, fordi opløseligheden af dinitrogen og dioxygen aftager, når temperaturen stiger.

Lader man vand koge et stykke tid, får man »udkogt vand«. Udkogt vand indeholder ikke opløste gasser.

En sodavand indeholder carbondioxid, som er opløst i vandet ved et CO_2-tryk på nogle få bar. Væsken i flasken er en mættet CO_2-opløsning svarende til det CO_2-tryk, der er i flasken. Når man tager trykket af ved at skrue låget af, får man en overmættet opløsning. Det bruser, men opløsningen kan være meget lang tid om at afgive hele sit overskud af CO_2. Som bekendt kan man fremskynde processen ved at omryste den overmættede opløsning.

I tabel 8 er nogle gassers opløselighed i vand angivet ved 20 °C og gastrykket 1,013 bar (1 atm). Man ser, at ammoniak, hydrogenchlorid og svovldioxid er meget opløselige i vand. Der kan opløses mere end 700 L ammoniak i 1 L vand! Dichlor og carbondioxid er noget opløselige i vand, mens resten af gasserne er meget tungtopløselige i vand.

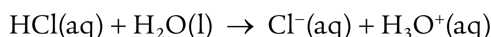
N_2	17 mL
H_2	19 mL
O_2	33 mL
CO_2	940 mL
Cl_2	2 L
SO_2	40 L
HCl	440 L
NH_3	710 L

Tabel 8. Gassers opløselighed i vand. Der er angivet det volumen gas, som kan opløses i 1 liter vand ved 20 °C og gastrykket 1,013 bar.

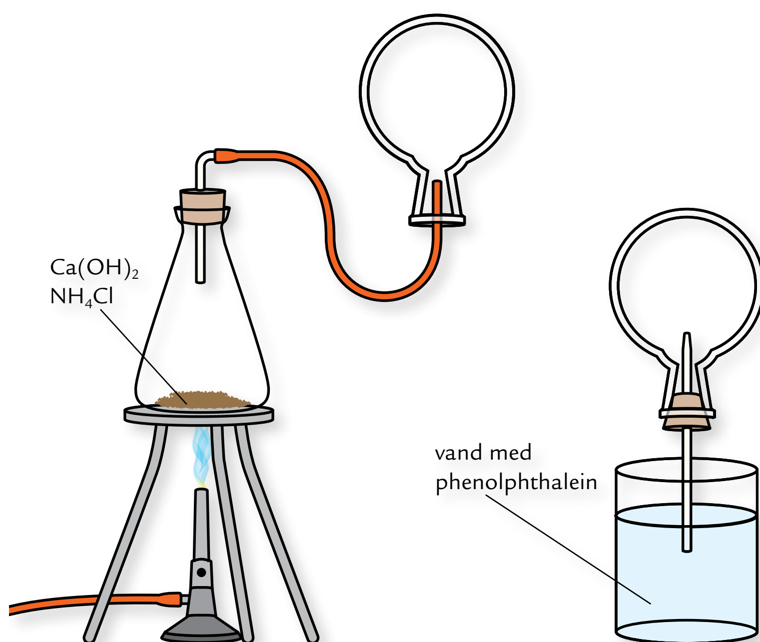
Figur 43 viser et forsøg, som demonstrerer ammoniaks store opløselighed i vand. Der fremstilles ammoniak ved ophedning af en blanding af $Ca(OH)_2$(s) og NH_4Cl(s), og ammoniakken ledes op i en tykvægget, rundbundet kolbe (vakuumkolbe).

Når man skønner, at kolben er helt fyldt med ammoniak, tilproppes den med en prop med et tilspidset glasrør. Glasrøret sænkes ned i vand tilsat phenolphthalein, hvorefter man tålmodigt afventer begivenhedernes gang.

De letopløselige gasser reagerer med vand. Hydrogenchlorids store opløselighed skyldes reaktionen:



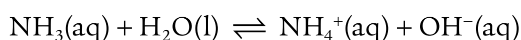
$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$



Figur 43. Springvandsforsøg med ammoniak. Til ammoniakfremstillingen kan man fx anvende 10 g $Ca(OH)_2$ og 10 g NH_4Cl. Den dannede ammoniak ledes op i en tykvægget rundbundet kolbe (vacuumkolbe).

Henrys lov gælder ikke, når den opløste gas omdannes kemisk ved reaktion med vandet. Opløseligheden af HCl er *ikke* proportional med HCl-trykket.

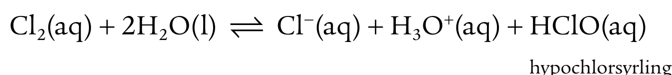
Ammoniak reagerer også med vand, men kun i ret ringe udstrækning (ammoniak er en svag base):



$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Ammoniaks store opløselighed skyldes primært, at NH_3-molekylet kan bindes til vandmolekyler vha. nogle specielle bindinger, som kaldes for hydrogenbindinger, som vil blive omtalt nærmere på side 149. Som bekendt er NH en hydrofil gruppe.

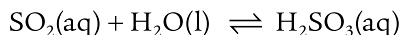
Dichlor reagerer også i nogen udstrækning med vand:



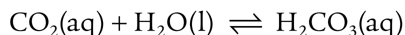
$$Cl_2(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + H_3O^+(aq) + \underset{\text{hypochlorsyrling}}{HClO(aq)}$$

Denne ligevægt forskydes mod højre ved basetilsætning, idet oxonium reagerer med den tilsatte base. Derfor er dichlor meget lettere opløselig i basiske opløsninger end i rent vand.

Svovldioxid og carbondioxid reagerer delvist med vand og danner syrer:

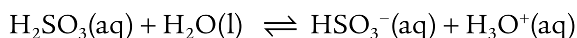


$$SO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

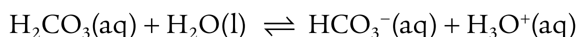


$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Disse ligevægte ligger meget langt mod venstre. De dannede syrer vil i nogen udstrækning reagere med vand i syre-basereaktioner:



$$H_2SO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HSO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$



$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Hvis man opløser SO_2 eller CO_2 i rent vand, får man en sur opløsning.

OPGAVE

27. Vi har en flaske danskvand ved 20 °C. Antag, at partialtrykket af $CO_2(g)$ i flasken er 2,5 bar.

a) Beregn den aktuelle stofmængdekoncentration af opløst CO_2.

b) Betragt den mængde CO_2, som er opløst i 1,5 L danskvand. Hvor stort et volumen ville denne mængde CO_2 have som gas ved 20 °C og 1,013 bar?

c) Kapslen skrues af, og flasken med danskvand får lov at stå åben i meget lang tid. Hvor stor en procentdel af det oprindelige CO_2-indhold er tilbage i væsken, når den er i ligevægt med atmosfærisk luft, hvor partialtrykket af CO_2 er $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ bar?

Opsamling

Test din viden om kemisk ligevægt. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B2a

dynamisk ligevægt	ligevægtskonstant	reaktionsbrøk
ligevægtsloven	indgreb i ligevægt	Le Chateliers princip
partialtryk	Daltons lov	stofmængdebrøk
homogen ligevægt	heterogen ligevægt	fordelingsligevægt
opløselighedsprodukt	destillation	Henrys lov

Du skal nu være i stand til:



Notatark B2b

1. at forklare, hvad der forstås ved, at en reaktionsblanding er i en dynamisk ligevægt;
2. at opskrive ligevægtsloven for en homogen ligevægt (fx $Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$) og forklare, hvad der forstås ved reaktionsbrøk og ligevægtskonstant;
3. at finde enheden for en given ligevægtskonstant ud fra ligevægtsloven samt forklare betydningen af, om K er stor eller lille. Hvilken enhed vil K_c fx have for ligevægten i punkt 2?
4. at opskrive ligevægtsloven for heterogene ligevægte som fx: $Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, $I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(heptan)$ og $N_2(g) \rightleftharpoons N_2(aq)$;
5. at forklare, hvad man forstår ved partialtrykket for en gas, og at redegøre for Daltons lov;
6. at formulere Le Chateliers princip og på kvalitativt grundlag at anvende dette til forklaring af forskydninger ved indgreb i et ligevægtssystem;
7. at give eksempler på mulige indgreb i og deraf følgende forskydninger for et ligevægtssystem, fx for ligevægten: $Ag^+(aq) + 2CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$;
8. at forklare, hvilken betydning en ændring af temperaturen har på ligevægtskonstanten for en ligevægt, fx: $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$ (reaktionen er endoterm mod højre);
9. at foretage en beregning på en forskydning ved et indgreb i et ligevægtssystem;
10. at forklare, hvordan man laver en destillation.

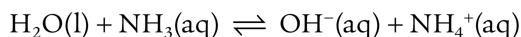
3 Syre-basereaktioner

Badevandet i svømmehaller er chlorbehandlet, og for at få perfekt vandkvalitet må man have en bestemt pH-værdi, der skal ligge i området 7,0-7,6. Både for høje og for lave værdier kan være skadelige for svømmerne. pH-værdien styres meget præcist ved hjælp af kemikaliedosering.

Syre-basereaktioner

Syrer og baser

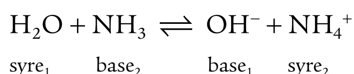
Hvis man opløser ammoniak i vand, indstiller følgende ligevægt sig lynhurtigt:


$$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

Det er en *syre-baseligevægt*. Hvis vi læser reaktionsskemaet fra venstre mod højre, overføres der H^+ fra H_2O til NH_3. H^+ er en hydrogenatomkerne, dvs. en *hydron*. H_2O optræder som *syre* og NH_3 som *base*. Vi repeterer fra *Basiskemi C*, at vi anvender følgende definitioner:

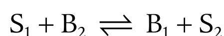
En *syre* er et molekyle eller en ion, som kan *afgive* en hydron.
En *base* er et molekyle eller en ion, som kan *optage* en hydron.
En *syre-basereaktion* er en hydronoverførsel.

Læser vi reaktionsskemaet fra højre mod venstre, afgiver NH_4^+ en hydron til OH^-. Der indgår *to* syrer og *to* baser i reaktionsskemaet for en syre-basereaktion:


$$\underset{\text{syre}_1}{H_2O} + \underset{\text{base}_2}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{OH^-} + \underset{\text{syre}_2}{NH_4^+}$$

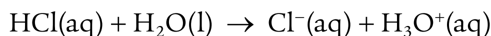
Syre$_1$ og base$_1$ er et *korresponderende* syre-basepar. Syren H_2O korresponderer til basen OH^-. Ved afgivelse af en hydron bliver H_2O nemlig til OH^-. Hvis basen OH^- optager en hydron, bliver den til sin korresponderende syre H_2O. På tilsvarende måde udgør NH_4^+ og NH_3 et korresponderende syre-basepar.

Hydronen er en »nøgen« atomkerne, som ikke kan eksistere frit i et kemisk system. En syre kan derfor kun afgive en hydron, hvis der er en base til stede, som kan optage hydronen. Vi kan skrive et alment reaktionsskema for en syre-basereaktion:


$$S_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + S_2$$

Læst fra venstre mod højre afgiver syren S_1 en hydron til basen B_2.

Derved omdannes S_1 til sin korresponderende base B_1, mens B_2 omdannes til sin korresponderende syre S_2. Vi tager endnu et eksempel, nemlig reaktionen mellem hydrogenchlorid og vand:

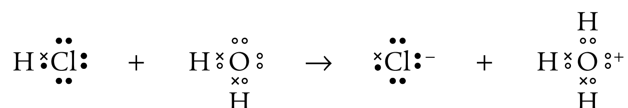


$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

I dette tilfælde skriver man normalt kun en enkelt pil i reaktionsskemaet. Derved angiver man, at ligevægten ligger *meget* langt mod højre, dvs. HCl reagerer så godt som fuldstændigt med vand. Læg mærke til, at H_2O optræder som base i denne reaktion.

En syre-basereaktion kaldes også en *hydronolyse*. Hvis et stof (fx H_2O) kan optræde både som en syre og som en base, kaldes stoffet en *amfolyt*.

En syre må nødvendigvis indeholde hydrogen. Ellers er det ikke muligt at fraspalte H^+. En base må indeholde et ledigt elektronpar. Basen bruger elektronparret til at binde hydronen til sig med en kovalent binding. Det ses tydeligt, hvis vi skriver reaktionsskemaet for reaktionen mellem HCl og H_2O med elektronprikformler:

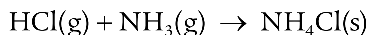




Figur 44. Flasker med konc. saltsyre og konc. ammoniakvand placeres ved siden af hinanden. Opløsningerne afgiver henholdsvis HCl(g) og NH_3(g). De to gasser reagerer og danner en hvid røg af NH_4Cl(s).

Hvis man blander en syre og en base i vandig opløsning, vil reaktionen mellem syren og basen forløbe med uhyre stor hastighed. Reaktionen vil være nået til ligevægt, mindre end en milliontedel sekund efter at reaktanterne er blandet sammen.

Vi skal beskæftige os med syre-basereaktioner i vandig opløsning, men det skal lige nævnes, at der også kan ske syre-basereaktioner i gastilstanden. Figur 44 viser et forsøg, hvor man ser reaktionen mellem gasserne hydrogenchlorid og ammoniak:



$$HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$$

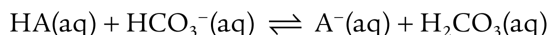
Ved reaktionen overføres der en hydron fra et HCl-molekyle til et NH_3-molekyle. Der dannes Cl^- og NH_4^+, og disse ioner samles i et iongitter.

I mange tilfælde er det muligt at blande en fast syre og en fast base, uden at der sker reaktion. Fx kan man blande de to faste stoffer vinsyre og natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$), uden at



Figur 45. Når en brusetablet kommer i vand, dannes der carbondioxid ved reaktion mellem tablettens indhold af syre og natriumhydrogencarbonat.

de reagerer. Syre-basereaktionen sker først, når man hælder blandingen ud i vand. Da vi kun er interesseret i princippet, betegner vi blot syrens formel HA:



$$HA(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_2CO_3(aq)$$

I denne reaktion optræder hydrogencarbonat som base. Hydrogencarbonat omdannes til carbonsyre (H_2CO_3), som er et ustabilt stof. Carbonsyre spaltes til vand og carbondioxid:



$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO_2(aq)$$

Hvis man anvender tilstrækkelige mængder af stofferne, får man en kraftig brusevirkning, idet der undviger gasformig carbondioxid. Brusetabletter (figur 45) fungerer efter dette princip.

Bagepulver er ligeledes en blanding af en fast syre og natriumhydrogencarbonat. I dette tilfælde starter reaktionen, når bagepulveret kommer i kontakt med den fugtige dej. Den dannede CO_2 får dejen til at hæve.

OPGAVE

28. Gør følgende reaktionsskemaer færdige (syren er nævnt først):

a) $HF(aq) + OH^-(aq) \rightarrow$

b) $HSO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow$

c) $H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow$

d) $HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow$

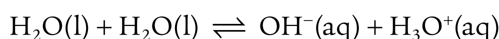
29. Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$) er en amfolyt.

a) Betragt $H_2PO_4^-$ som syre. Angiv formlen for den korresponderende base.

b) Betragt dernæst $H_2PO_4^-$ som base. Hvad er formlen for den korresponderende syre?

Vands autohydronolyse. pH og pOH

Vand er en amfolyt, og vand kan derfor reagere i en hydronolysereaktion med sig selv:



$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Reaktionen kaldes vands *autohydronolyse*. Ligevægten ligger *meget* langt mod venstre. Det er kun relativt få vandmolekyler, som er omdannet til H_3O^+ og OH^-. Ligevægten indstiller sig naturligvis både i rent vand og i vandige opløsninger. Ligevægtsloven giver:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_v$$

Her har vi sat vands stofmængdebrøk lig med 1. Det anførte ligevægtsudtryk gælder kun i *fortyndede* vandige opløsninger (og i rent vand). Ligevægtskonstanten K_v kaldes vands ionprodukt.

I rent vand er $[H_3O^+] = [OH^-]$, da de to ioner dannes ved autohydronolysen i forholdet 1:1. Ved målinger af den elektriske ledningsevne for *meget rent* vand ved 25 °C finder man:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ \text{M} \qquad \text{(rent vand, 25 °C)}$$

På grundlag af dette måleresultat beregnes K_v ved 25 °C:

$$K_v = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ \text{M} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ \text{M} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$$

Disse værdier er afrundet ganske lidt. En mere nøjagtig værdi er $K_v = 1{,}008 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$. K_v afhænger af temperaturen, se tabel 9.

Tabel 9. Værdier for K_v og pK_v ved forskellige temperaturer.

Temp.	K_v	pK_v
0 °C	$0{,}114 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$	14,94
10 °C	$0{,}292 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$	14,53
20 °C	$0{,}681 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$	14,17
25 °C	$1{,}008 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$	14,00
30 °C	$1{,}469 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$	13,83
40 °C	$2{,}919 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$	13,53

I tabellen er der også anført værdier for pK_v, der er defineret sådan:

$$pK_v = -\log K_v$$

Vi møder denne brug af bogstavet p flere gange i det følgende. p betyder –log. Når man sætter p foran en størrelse, skal man tage titalslogaritmen til *talværdien* af størrelsen og derefter skifte fortegn.

I dette kapitel tænker vi os, at vi arbejder ved 25 °C. Idet vi anvender den afrundede værdi for K_v, får vi:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2\ (25\ °C)$$

Dette ligevægtsudtryk for autohydronolysen gælder for rent vand og for alle fortyndede vandige opløsninger ved 25 °C. Autohydronolyseligevægten sørger for, at produktet af de to ionkoncentrationer holder sig konstant. Hvis man fx øger $[H_3O^+]$ ved at tilsætte syre til opløsningen, forskydes autohydronolysen mod venstre, hvorved $[OH^-]$ bliver mindre.

Vi definerer en opløsnings pH-værdi som minus titalslogaritmen til *talværdien* af den aktuelle stofmængdekoncentration af H_3O^+:

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+]$$

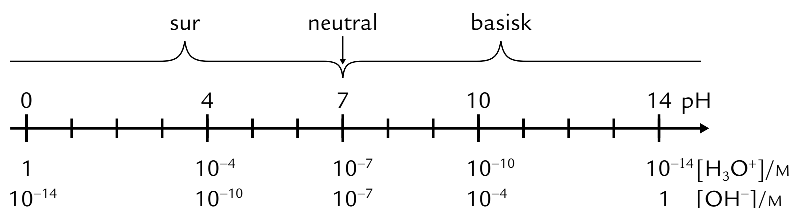
For rent vand ved 25 °C får vi følgende pH-værdi:

$$\text{pH} = -\log(1{,}0 \cdot 10^{-7}) = 7{,}0 \qquad \text{(rent vand, 25 °C)}$$

En opløsning med samme pH-værdi som rent vand kaldes en *neutral* opløsning. Ved 25 °C ligger neutralpunktet ved pH = 7. Hvis pH er mindre end 7, kaldes opløsningen *sur*, mens opløsningen er *basisk*, hvis den har en pH-værdi over 7:

Sur opløsning:	$[H_3O^+] > 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ M	pH < 7
Neutral opløsning:	$[H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ M	pH = 7
Basisk opløsning:	$[H_3O^+] < 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ M	pH > 7

pH-skalaen går fra lidt under 0 til lidt over 14:



Læg mærke til de anførte koncentrationer af H_3O^+ og OH^-. Man ser, at produktet af $[H_3O^+]$ og $[OH^-]$ er konstant. H_3O^+ er den dominerende af de to ioner i sur opløsning, mens OH^- dominerer i basisk opløsning.

pH er et mål for opløsningens surhedsgrad. Det er vigtigt at huske, at surhedsgraden *vokser*, hvis man gør pH *mindre*.

pH er et begreb, som vedrører vandige opløsninger, og pH-værdien fortæller os om den aktuelle stofmængdekoncentration af H_3O^+ i den pågældende opløsning. Derimod kan man *ikke* tale om et stofs pH-værdi. Man kan altså ikke tale om en syres eller en bases pH-værdi, men man kan tale om pH-værdien for en opløsning af stoffet i vand.

Det er praktisk at indføre endnu en størrelse, nemlig en opløsnings pOH-værdi. Denne størrelse defineres helt analogt til pH:

$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}]$$

Af $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_v$ får vi ved at tage titalslogaritmen på begge sider af lighedstegnet:

$$\log[\mathrm{H_3O^+}] + \log[\mathrm{OH^-}] = \log K_v$$

Vi indsætter $\log[H_3O^+] = -\mathrm{pH}$ og tilsvarende for de to andre logaritmestørrelser, og vi ender med følgende formel:

$$\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_v$$

Som nævnt går vi ud fra, at temperaturen er 25 °C, og vi har da:

$$\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = 14{,}00 \qquad (25\ °\mathrm{C})$$

OPGAVE

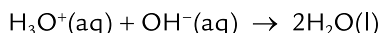
30. I en 0,0257 M HCl-opløsning er $[H_3O^+] = 0{,}0257$ M, da HCl reagerer så godt som fuldstændigt med vand.

a) Beregn opløsningens pH.

b) Beregn $[OH^-]$.

31. I en opløsning er $[OH^-] = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$ M. Beregn pH.

32. Når man blander en opløsning af en stærk syre med en opløsning af en stærk base, sker der følgende reaktion:

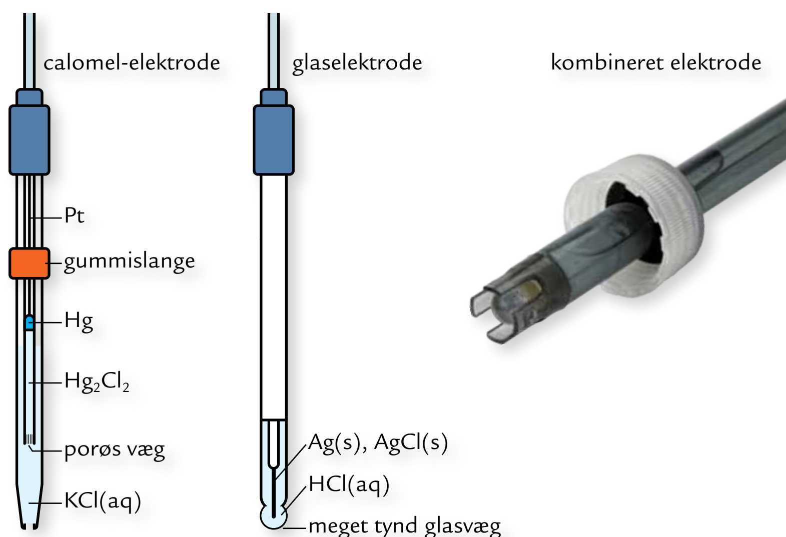


$$\mathrm{H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)}$$

Reaktionen er exoterm. Forklar, hvordan denne oplysning stemmer med, at K_v vokser, når temperaturen øges.

Måling af pH

pH måles med et pH-meter. pH-metret er et voltmeter med meget stor resistans. Det er forbundet til to elektroder, en *glaselektrode*, som er den pH-følsomme elektrode, og en *calomelelektrode,* som er en såkaldt referenceelektrode. Elektroderne dyppes i den opløsning, hvis pH man skal måle. Spændingsforskellen mellem de to elektroder afhænger af opløsningens pH, og pH-værdien kan aflæses på pH-metret.



Figur 46. En calomelelektrode (til venstre), en glaselektrode (i midten) og en kombinationselektrode (til højre).

Man anvender oftest en *kombineret elektrode,* hvor de to elektroder er bygget sammen.

Inden man måler pH med et pH-meter, dyppes elektroderne i en opløsning med nøjagtigt kendt pH, og pH-metret indstilles til at vise denne pH-værdi.

Senere i kapitlet skal vi lære at beregne forskellige opløsningers pH-værdier. Som regel vil der være en afvigelse mellem den pH-værdi, som man beregner, og den pH-værdi, som man måler med et pH-meter. Det gælder også, selv om både beregninger og målinger udføres helt korrekt. Jo større koncentrationer, desto større afvigelser.

Afvigelserne kan tilskrives den gensidige påvirkning mellem partiklerne i opløsningen.

Hvis man har målt en opløsnings pH, kan man beregne $[H_3O^+]$. Af pH-definitionen får vi $\log[H_3O^+] = -pH$ eller:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}\ M$$

EKSEMPEL

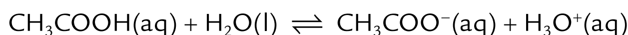
5. Dette eksempel viser, hvordan man kan anvende en pH-måling til at undersøge forholdene i en ethansyreopløsning.
Vi skal først lave opløsningen. Vi vil lave 1 liter 0,1000 M CH_3COOH, dvs. vi skal bruge 0,1000 mol CH_3COOH. Da den molare masse for CH_3COOH er 60,05 g/mol, skal der bruges 6,005 g ren ethansyre.
Syren afvejes i en 1 liter målekolbe, hvorefter der fyldes op med vand, indtil opløsningens volumen er præcis 1 liter. Vi har da:

$$c(CH_3COOH) = 0{,}1000 \text{ M}$$

Her har vi angivet, at den *formelle stofmængdekoncentration* af ethansyre er 0,1000 M.
Opløsningens pH måles med pH-meter. Man måler pH = 2,86. Vi kan nu beregne de aktuelle stofmængdekoncentrationer i opløsningen. Vi beregner først $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ M} = 10^{-2{,}86} \text{ M} = 0{,}00138 \text{ M}$$

H_3O^+ er dannet ved reaktionen:



$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

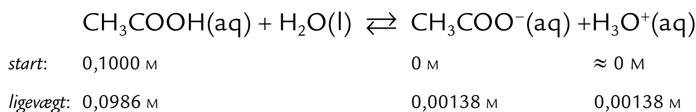
Reaktionsskemaet viser, at CH_3COO^- og H_3O^+ dannes i forholdet 1:1, så vi får:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 0{,}00138 \text{ M}$$

Vi har her set bort fra, at nogle af opløsningens H_3O^+-ioner stammer fra autohydronolysen, men det er så få, at det ikke har nogen betydning.
Ethansyrens aktuelle stofmængdekoncentration er mindre end dens formelle stofmængdekoncentration, fordi nogle af ethansyremolekylerne er omdannet til ethanoat. Da der ifølge reaktionsskemaet er dannet én CH_3COO^--ion for hvert ethansyremolekyle, som har reageret, har vi:

$$[CH_3COOH] = c(CH_3COOH) - [CH_3COO^-]$$
$$= 0{,}1000 \text{ M} - 0{,}00138 \text{ M} = 0{,}0986 \text{ M}$$

Vi kan få overblik over forholdene ved at skrive koncentrationerne under formlerne i reaktionsskemaet:



	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COO^-(aq)$	$+H_3O^+(aq)$
start:	0,1000 M		0 M	≈ 0 M
ligevægt:	0,0986 M		0,00138 M	0,00138 M

Tegnet ≈ anvendes i betydningen »cirka lig med«. Autohydronolysen bevirker, at $[H_3O^+]$ ikke er eksakt 0 M inden reaktionen.
Strengt taget svarer første linje under reaktionsskemaet til en tænkt situation, idet man skal forestille sig, at syren opløses i vandet uden at reagere. I virkeligheden sker reaktionen, i samme øjeblik vi blander ethansyren og vandet, og ligevægten indstiller sig lynhurtigt.
Vi kan nu beregne ethansyrens *hydronolysegrad*. Hydronolysegraden α er den brøkdel af det oprindelige antal ethansyremolekyler, som har reageret:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{c(CH_3COOH)} = \frac{0{,}00138\ \text{M}}{0{,}1000\ \text{M}} = 0{,}0138$$

1,38 % af det oprindelige antal ethansyremolekyler er omdannet til ethanoat.

OPGAVE

33. Antag, at mavesaften hos en person har pH-værdien 1,2.
Beregn $[H_3O^+]$.

34. Regnvand opsamles, og dets pH måles til 5,6.
Beregn $[H_3O^+]$ og $[OH^-]$.

35. Denne opgave handler om pH-skalaen.

a) Hvad sker der med $[H_3O^+]$, hvis man gør en opløsnings pH-værdi 1 »enhed« mindre, fx ændrer pH fra 4 til 3?

b) Hvorfor er der grænser for, hvor lav pH-værdien kan blive? Hvorfor kan man fx ikke lave en opløsning, der har pH-værdien –2?

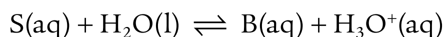
c) Forklar, at der også er grænser for, hvor stor pH-værdien kan blive. Hvorfor kan man fx ikke lave en opløsning, der har en pH-værdi på 16?



Figur 47. Rent regnvand er svagt surt. Dette skyldes opløst CO_2, som har reageret med vand og har dannet carbonsyre.

Syrestyrke

Vi anvender S som betegnelse for en vilkårlig syre. Syrens styrke defineres ud fra syrens reaktion med vand:



$$S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(aq) + H_3O^+(aq)$$

Som nævnt indstiller syre-baseligevægte sig *meget hurtigt*. I *Basiskemi C* gav vi en kvalitativ beskrivelse af syrestyrke; nu vil vi udvide begrebet. Hvis vi bruger ligevægtsloven og sætter vands stofmængdebrøk lig med 1, får vi:

$$\frac{[B]\cdot[H_3O^+]}{[S]} = K_s$$

Ligevægtskonstanten K_s er et mål for syrens styrke. Den kaldes syrens *styrkekonstant*. Styrkekonstanter for en række syrer er anført

i tabel B side 312. Bemærk tabellens opdeling i stærke, middelstærke, svage, meget svage og yderst svage syrer.

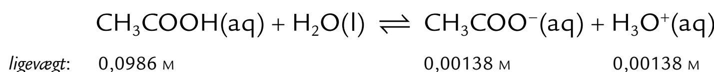
Da K_s er en ligevægtskonstant, er den naturligvis *uafhængig* af syrens koncentration i opløsningen. Man skal dog huske, at vi kun beskæftiger os med fortyndede vandige opløsninger. K_s er en (temperaturafhængig) *stofkonstant*. En given syre har en bestemt K_s-værdi.

En syre med en meget lille K_s-værdi reagerer næsten ikke med vand. Ligevægten ligger i dette tilfælde langt mod venstre.

En stærk syre har en meget stor K_s-værdi. Den reagerer så godt som fuldstændigt med vand, dvs. ligevægten ligger meget langt mod højre. Hydrogenchlorid, svovlsyre og salpetersyre er de tre klassiske stærke syrer. Oxonium regnes med til de stærke syrer.

EKSEMPEL

6. I eksempel 5 (side 80) opløste vi ethansyre i vand. På grundlag af en pH-måling beregnede vi de aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt:

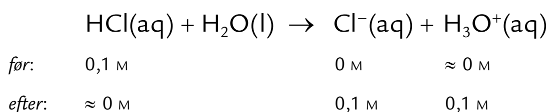


K_s for ethansyre er ligevægtskonstanten for denne ligevægt. Vi kan anvende de aktuelle stofmængdekoncentrationer bestemt ved ligevægt til at beregne K_s:

$$K_s(CH_3COOH) = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0{,}00138\,\text{M})^2}{0{,}0986\,\text{M}} = 1{,}9\cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Resultatet passer nogenlunde med værdien i tabel B side 312. Ethansyre er en typisk svag syre, som kun reagerer i ret ringe udstrækning med vand.

7. Vi betragter nu 0,1 M HCl. I denne opløsning har vi følgende stofmængdekoncentrationer før og efter syrens reaktion med vand:



Disse stofmængdekoncentrationer er fundet ved at antage, at reaktionen er stort set fuldstændig. Vi skal nu beregne den aktuelle stofmængdekoncentration af tilbageværende HCl-molekyler. Først opskrives udtrykket for K_s:

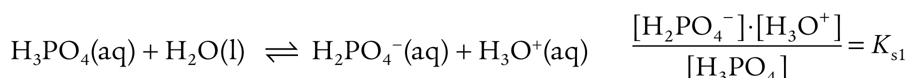
$$K_s(HCl) = \frac{[Cl^-]\cdot[H_3O^+]}{[HCl]}$$

I tabellen side 312 står der, at K_s for HCl er ca. $1 \cdot 10^7$ M. Vi får da:

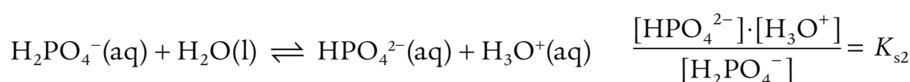
$$[\mathrm{HCl}] = \frac{[\mathrm{Cl^-}] \cdot [\mathrm{H_3O^+}]}{K_s(\mathrm{HCl})} = \frac{(0{,}1\,\mathrm{M})^2}{1 \cdot 10^7\ \mathrm{M}} = 1 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{M}$$

Da K_s-værdien for HCl er ret usikker, skal man ikke regne med, at resultatet er helt nøjagtigt. Eksemplet viser imidlertid tydeligt, at en syre med en stor K_s-værdi (en stærk syre) reagerer så godt som fuldstændigt med vand.
Derfor skriver vi kun en enkelt pil i reaktionsskemaet, men der indstiller sig naturligvis en ligevægt, og K_s er ligevægtskonstanten for denne ligevægt.

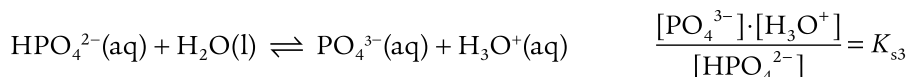
HCl og CH_3COOH er eksempler på *monohydrone* syrer, dvs. de kan kun afgive en enkelt hydron. *Dihydrone* syrer (fx H_2SO_4) kan afgive to hydroner, og *trihydrone* syrer (fx H_3PO_4) kan afgive tre hydroner. Hydronafgivelsen sker trinvist. Med phosphorsyre som eksempel har vi følgende ligevægte:



$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = K_{s1}$$



$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = K_{s2}$$



$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = K_{s3}$$

Til hvert trin hører en K_s-værdi. Som anført betegnes de K_{s1}, K_{s2} og K_{s3}, og de kaldes første, anden og tredje styrkekonstant for phosphorsyre. Strengt taget er det kun K_{s1}, der er styrkekonstanten for phosphorsyre. K_{s2} er styrkekonstanten for dihydrogenphosphat, mens K_{s3} er styrkekonstanten for hydrogenphosphat:

$$K_{s1} = K_s(H_3PO_4) \qquad K_{s2} = K_s(H_2PO_4^-) \qquad K_{s3} = K_s(HPO_4^{2-})$$

I tabellen over syrers og basers styrke side 312 er der for syrerne anført *styrkekonstanten* K_s og den såkaldte *styrkeeksponent* pK_s, der er defineret som minus titalslogaritmen til talværdien af styrkekonstanten:

$$pK_s = -\log K_s$$

Læg mærke til, at en stærk syre har en lille pK_s-værdi.

Vi slutter dette afsnit med at omtale et problem vedrørende definitionen af vands syrestyrke. Styrkekonstanten for syren H_2O er naturligvis ligevægtskonstanten for syrens reaktion med vand:



$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_v$$

Ligevægtskonstanten er K_v. Problemet er, at den strengt taget ikke kan sammenlignes med K_s-værdier for andre syrer. Syren H_2O indgår nemlig med sin stofmængdebrøk, mens andre syrer indgår med deres aktuelle stofmængdekoncentration. Vi kan også se, at K_v har enheden M^2, mens K_s-værdier har enheden M.

Tilsvarende problemer møder man ved definitionen af syrestyrken for H_3O^+ (og basestyrken for H_2O og OH^-). De pågældende værdier er anbragt i parentes i tabel B side 312.

OPGAVE

36. Man har en syre med $K_s = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ M og en anden syre med $K_s = 7{,}9 \cdot 10^{-9}$ M. Hvilken af disse to syrer er stærkest?



Figur 48. Elkedel med tilkalket varmelegeme. Kalken kan fjernes med en opløsning af ethansyre eller citronsyre.

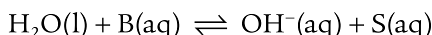
37. Vi sammenligner en syre med pK_s = 6,12 med en syre, der har pK_s = 4,38. Hvilken af disse to syrer er stærkest?

38. Vi betragter to syrer. Den ene har $K_s = 5{,}3 \cdot 10^{-3}$ M, den anden har pK_s = 3,2. Hvilken af de to syrer er stærkest?

39. Dagligdagens sprogbrug afviger hyppigt fra den kemiske sprogbrug. Hvad mon man mener, når man siger, at man anvender »stærk eddikesyre« til at fjerne kalk?

Basestyrke

Når man skal definere begrebet *basestyrke*, ser man på basens reaktion med vand og anvender ligevægtsloven:



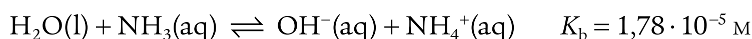
$$H_2O(l) + B(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + S(aq)$$

$$\frac{[OH^-] \cdot [S]}{[B]} = K_b$$

K_b kaldes *styrkekonstanten* for basen B. Tabellen side 312 rummer styrkekonstanter for en række baser. Desuden er *styrkeeksponenten* pK_b angivet. Denne størrelse defineres helt analogt til pK_s:

$$pK_b = -\log K_b$$

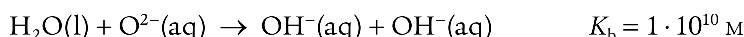
Som eksempel på en base tager vi ammoniak, dvs. vi betragter ligevægten:



$$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + NH_4^+(aq) \qquad K_b = 1{,}78 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

Styrkekonstanten for ammoniak er ikke særlig stor. Ligevægten ligger ret langt mod venstre, og NH_3 kaldes en svag base. I 0,1 M ammoniakvand er ca. 1 % af ammoniakmolekylerne omdannet til ammonium.

En stærk base har en meget stor styrkekonstant. Det gælder fx O^{2-}-ionen:



$$H_2O(l) + O^{2-}(aq) \rightarrow OH^-(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1 \cdot 10^{10}\ \text{M}$$

Her er der kun anført en enkelt pil for at vise, at reaktionen er praktisk talt fuldstændig.

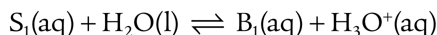
Hydroxid regnes med til de stærke baser. Man siger ofte, at et stof som NaOH er en stærk base. Man burde sige, at NaOH indeholder den stærke base OH^-.

Korresponderende syre-basepar

HCl er en stærk syre, som villigt afgiver en hydron, hvorved der dannes Cl^-. Omvendt må det gælde, at Cl^- meget nødigt optager en hydron og danner HCl. Cl^- er en yderst svag base.

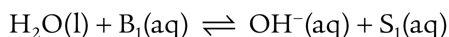
Disse bemærkninger antyder, at der er en sammenhæng mellem syrestyrken og basestyrken, når vi betragter et korresponderende syre-basepar.

Vi skal udlede en sammenhæng mellem K_s for syren S_1 og K_b for syrens korresponderende base B_1. Der er ingen grund til at huske udtrykkene for K_s og K_b udenad. Man skal blot huske, at det er ligevægtskonstanterne for henholdsvis syrens og basens reaktion med vand:



$$S_1(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B_1(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_s(S_1) = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[S_1]}$$



$$H_2O(l) + B_1(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + S_1(aq)$$

$$K_b(B_1) = \frac{[OH^-] \cdot [S_1]}{[B_1]}$$

Vi tænker os, at vi opløser S_1 i vand. S_1 reagerer delvist med vand, og der dannes noget B_1, som derefter kan reagere med vand. Lynhurtigt har begge de to angivne ligevægte indstillet sig. Ligevægtene indstiller sig altså i *samme* opløsning, og derfor har $[S_1]$ samme værdi i de to reaktionsbrøker. Det samme gælder for $[B_1]$. Vi beregner nu produktet af de to styrkekonstanter:

$$K_s(S_1) \cdot K_b(B_1) = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[S_1]} \cdot \frac{[OH^-] \cdot [S_1]}{[B_1]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Da produktet af $[H_3O^+]$ og $[OH^-]$ i alle fortyndede opløsninger er lig med K_v, får vi:

Korresponderende syre-basepar:

$K_s \cdot K_b = K_v$ $\quad\quad$ $pK_s + pK_b = pK_v$

Ved 25 °C:

$K_s \cdot K_b = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ \text{M}^2$ $\quad\quad$ $pK_s + pK_b = 14{,}00$

I tabellen side 312 er korresponderende syre-basepar opstillet på samme vandrette linje, og den angivne sammenhæng mellem K_s og K_b og mellem pK_s og pK_b ses tydeligt. Læg mærke til styrkebetegnelserne. Til en stærk syre korresponderer en yderst svag base, til en middelstærk syre korresponderer en meget svag base osv. Grænserne mellem de forskellige styrkebetegnelser går ved følgende p*K*-værdier:

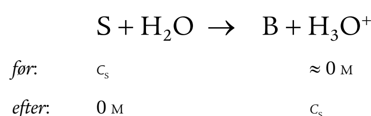


Beregning af pH i syreopløsninger

Vi vil i dette afsnit tænke os, at vi fremstiller en syreopløsning ved at opløse den pågældende syre i *rent vand*. Man kan beregne opløsningens pH, hvis man kender syrens styrkekonstant K_s og dens formelle stofmængdekoncentration c_s.

Opløsning af en stærk syre

Syren kaldes S. Vi antager, at den reagerer fuldstændigt med vand, og vi ser bort fra autohydronolysens bidrag til H_3O^+-koncentrationen:

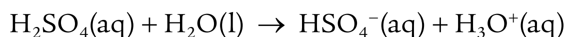


	$S + H_2O \rightarrow$	$B + H_3O^+$
før:	c_s	≈ 0 M
efter:	0 M	c_s

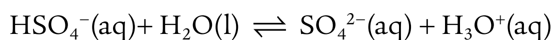
Ifølge reaktionsskemaet dannes der én H_3O^+ af hver S, og derfor bliver $[H_3O^+]$ lig med c_s. Af pH-definitionen får vi da følgende formel til beregning af pH:

$$\text{pH} = -\log c_s \qquad \text{opløsning af monohydron, stærk syre } (\text{p}K_s < 0)$$

Vi husker, at c_s indsættes uden enhed. Hvis syrens formelle stofmængdekoncentration er ekstremt lille ($c_s < 10^{-6}$ M), kan formlen ikke anvendes. Ved så små syrekoncentrationer kan vi nemlig ikke se bort fra autohydronolysens bidrag til H_3O^+-koncentrationen. Som anført gælder formlen kun for en *monohydron*, stærk syre. Formlen forudsætter nemlig, at hvert S-molekyle kun danner én H_3O^+. Svovlsyre er en dihydron syre:



$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$$



$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

H_2SO_4 er en stærk syre, mens HSO_4^- kun er middelstærk. Beregninger på svovlsyreopløsninger er vanskelige, fordi beliggenheden af ligevægten i andet trin afhænger af svovlsyrekoncentrationen. Ved relativt store stofmængdekoncentrationer (fx 0,10 M H_2SO_4) ligger ligevægten langt mod venstre, mens ligevægten ligger langt mod højre ved små stofmængdekoncentrationer (fx $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4).

OPGAVE

40. Beregn pH i følgende opløsninger:

a) 0,120 M HNO_3

b) $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M HCl.

41. 20 mL 0,120 M HNO_3 blandes med 80 mL $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M HCl. Beregn blandingens pH. (Beregn først stofmængden af H_3O^+ i hver af de to opløsninger, hvorefter man kan beregne $[H_3O^+]$ i blandingen; da opløsningerne er ret fortyndede, kan man se bort fra volumenændringer og sætte blandingens volumen til 100 mL).

42. En opløsning af HCl i vand har pH-værdien 2,3. Hvad bliver pH-værdien, hvis man tilsætter 75 mL rent vand til 25 mL af denne opløsning?

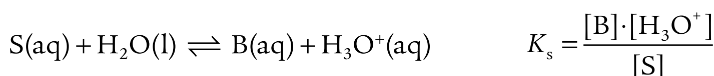
43. Løs denne opgave ved at benytte de oplysninger om svovlsyre, som står i teksten.

a) Hvad er $[H_3O^+]$ i 0,10 M H_2SO_4? Hvad er opløsningens pH?

b) Besvar de samme spørgsmål for $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4.

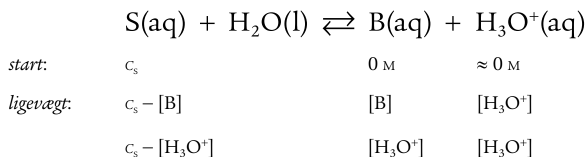
Opløsning af middelstærk og svag syre

Den ikke-stærke syre S ($0 < pK_s < 10$) opløses i vand, og følgende ligevægt indstiller sig:



$$S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_s = \frac{[B]\cdot[H_3O^+]}{[S]}$$

Man opløser så meget af syren i vand, at syrens formelle stofmængdekoncentration bliver c_s. De aktuelle stofmængdekoncentrationer før reaktion og ved ligevægt anføres under reaktionsskemaet:



	$S(aq)$ + $H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$B(aq)$ +	$H_3O^+(aq)$
start:	c_s	0 M	≈ 0 M
ligevægt:	$c_s - [B]$	$[B]$	$[H_3O^+]$
	$c_s - [H_3O^+]$	$[H_3O^+]$	$[H_3O^+]$

På grund af syrens reaktion med vand bliver dens aktuelle stofmængdekoncentration mindre end c_s. For hver S, som forsvinder, dannes der én B. Vi har derfor $[S] = c_s - [B]$, se anden linje

under reaktionsskemaet. Da B og H_3O^+ dannes i forholdet 1:1, er $[B] = [H_3O^+]$. Det har vi udnyttet i tredje linje under reaktionsskemaet, hvor de aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt er udtrykt ved kun én ubekendt, nemlig $[H_3O^+]$. Vi indsætter de aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt i udtrykket for K_s og får:

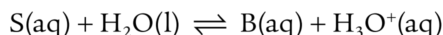
$$K_s = \frac{[H_3O^+]^2}{c_s - [H_3O^+]}$$

Opløsning af en ikke-stærk syre
($0 < pK_s < 10$)

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Hvis vi kender syrens formelle stofmængdekoncentration c_s og dens styrkekonstant K_s, er $[H_3O^+]$ den eneste ubekendte i denne ligning. Man kan beregne $[H_3O^+]$ ved at løse ligningen, hvorefter pH beregnes ved brug af pH-definitionen: $pH = -\log[H_3O^+]$.

Vi kan udlede en tilnærmet formel, som er nemmere at bruge, hvis man har at gøre med en svag syre ($4 < pK_s < 10$). Da der er tale om en svag syre, ligger ligevægten:



$$S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(aq) + H_3O^+(aq)$$

ret langt mod venstre. Det betyder, at $[H_3O^+]$ er meget mindre end c_s. I udtrykket for K_s ovenfor kan vi derfor uden større fejl bortkaste $[H_3O^+]$ i nævneren, hvorved vi får:

$$K_s = \frac{[H_3O^+]^2}{c_s} \quad \Leftrightarrow$$

$$[H_3O^+]^2 = K_s \cdot c_s$$

Vi tager titalslogaritmen på begge sider af lighedstegnet:

$$2 \cdot \log[H_3O^+] = \log K_s + \log c_s$$

Heri indsættes $\log[H_3O^+] = -pH$ og $\log K_s = -pK_s$, og vi ender med følgende formel:

$$pH = ½ \cdot (pK_s - \log c_s)$$

Opløsning af svag syre
($4 < pK_s < 10$)

Som angivet benyttes denne formel til beregning af pH i en opløsning af en svag syre.

Man skal dog være opmærksom på, at formlen giver unøjagtige resultater ved meget små syrekoncentrationer (fx 0,00001 M). Når man gør syrekoncentrationen mindre ved at fortynde opløsningen, forskydes syrens ligevægt med vand mod højre. Den fejl, vi begik under udledningen ved at smide $[H_3O^+]$ væk i nævneren, får derved større betydning.

OPGAVE

44. Beregn pH i 0,100 M CH_3COOH.

45. Beregn pH i 0,0100 M CH_3COOH.
Beregn derefter $[H_3O^+]$, $[CH_3COO^-]$ og $[CH_3COOH]$.

46. Hvilken formel stofmængdekoncentration skal en HCl-opløsning have, for at den får samme pH-værdi som 0,0100 M CH_3COOH?

47. Husholdningseddike er en 4,8 masse% opløsning af ethansyre i vand. Beregn pH (densiteten sættes til 1,0 g/mL).

48. En opløsning af ammoniumchlorid er sur, fordi NH_4^+-ionen er en svag syre. Cl^--ionen er kun en yderst svag base, og den har derfor ingen indflydelse på opløsningens pH.
2,54 g NH_4Cl opløses i vand, og der fyldes op med vand, så opløsningens volumen bliver 500 mL. Beregn pH i den færdige opløsning.

49. Beregn pH i følgende opløsninger:
a) 0,100 M HF
b) 0,100 M H_3PO_4 (phosphorsyre kan regnes som en monohydron syre).

Beregning af pH i baseopløsninger

Vi skal nu se på beregning af pH for en opløsning af en base i rent vand. For at beregne pH skal man kende basens styrke og dens stofmængdekoncentration i opløsningen.

Opløsning af en stærk base

Vi opløser et metalhydroxid i vand:



$$Me(OH)_x(s) \rightarrow Me^{x+}(aq) + xOH^-(aq)$$

$Me(OH)_x$ er en generel formel for et metalhydroxid. Det kan fx være NaOH ($x = 1$) eller $Ba(OH)_2$ ($x = 2$). Stoffets formelle stofmængdekoncentration i opløsningen kaldes c_b. Af reaktionsskemaet fås:

$$[OH^-] = x \cdot c_b$$

Dette resultat indsættes i $pOH = -\log[OH^-]$:

$$pOH = -\log(x \cdot c_b) \qquad \textit{Opløsning af } Me(OH)_x$$

Herefter kan pH beregnes af formlen: pH + pOH = 14,00 (25 °C).

OPGAVE

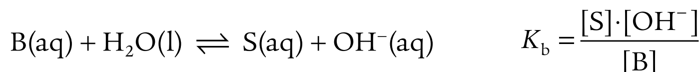
50. Beregn pH i 0,057 M NaOH.
Beregn derefter pH i 0,0032 M $Ba(OH)_2$.

51. Der tilsættes 20 mL 0,100 M NaOH til 100 mL rent vand. Beregn pH i blandingen.

52. Ved 25 °C kan der opløses 0,13 g $Ca(OH)_2$ i 100 mL vand. Beregn pH i den mættede opløsning.

Opløsning af middelstærk og svag base

Den ikke-stærke base B ($0 < pK_b < 10$) opløses i vand, og følgende ligevægt indstiller sig:



$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[S]\cdot[OH^-]}{[B]}$$

På tilsvarende vis som for den ikke-stærke syre kan vi udlede følgende sammenhæng, hvis basen er opløst til den formelle stofmængdekoncentration, c_b:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b - [OH^-]}$$ *Opløsning af en ikke-stærk base* $(0 < pK_b < 10)$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

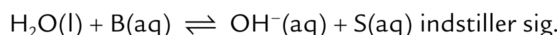
Herefter kan pH beregnes af formlen: pH + pOH = 14,00 (25 °C).

Følgende tilnærmede formel kan anvendes på en opløsning af en svag base:

$$pOH = \tfrac{1}{2} \cdot (pK_b - \log c_b)$$ *Opløsning af svag base* $(4 < pK_b < 10)$

Bemærk, at formlen helt svarer til formlen for en opløsning af en svag syre.

OPGAVE

53. En svag base opløses i vand, hvorved ligevægten

$H_2O(l) + B(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + S(aq)$ indstiller sig.
Udled formlen for pOH for en opløsning af en svag base.

54. Beregn pH for 0,100 M ammoniakvand.

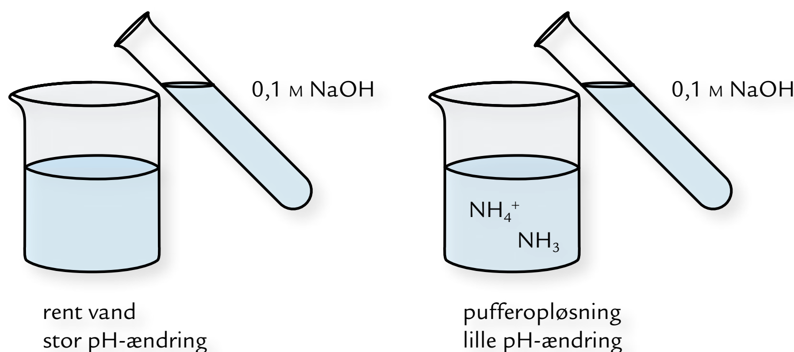
55. Beregn pH for 0,100 M Na_2CO_3. (CO_3^{2-} kan regnes som en middelstærk monohydron base.)

Pufferopløsninger

Rent vand har som bekendt pH-værdien 7 ved 25 °C. Hvis man tager 100 mL vand og tilsætter 20 mL 0,1 M NaOH, stiger pH-værdien fra 7 til over 12, dvs. en ændring på mere end 5 pH-enheder. Vands pH-værdi ændrer sig særdeles meget, hvis der tilsættes lidt stærk base (eller stærk syre).

På figur 49 laver man et tilsvarende forsøg med en opløsning, der indeholder en ret stor koncentration af både NH_4^+ og NH_3. Denne opløsnings pH ændrer sig næsten ikke ved tilsætning af stærk base (eller stærk syre).

Man kan lave *pufferopløsningen* til forsøget ved at opløse ammoniumchlorid i vand, hvorefter der tilsættes lidt konc. ammoniakvand.

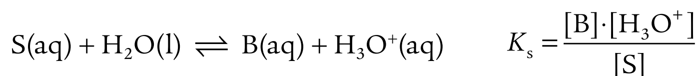


Figur 49. Et simpelt forsøg, som demonstrerer puffervirkningen.

NH_4^+ og NH_3 er et korresponderende syre-basepar. Syren og basen er begge svage. En opløsning af en svag syre og dens korresponderende svage base kaldes et *puffersystem*, forudsat både syren og basen findes i opløsningen i ret store koncentrationer.

Et puffersystem har puffervirkning, dvs. det »dæmper« pH-ændringen ved tilsætning af stærk syre eller stærk base. Puffersystemet fastlægger så at sige opløsningens pH.

Vi skal nu udlede en formel, som kan bruges til beregning af pH for en opløsning, der indeholder et puffersystem. Vi går ud fra styrkekonstanten for syren S:



$$\mathrm{S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(aq) + H_3O^+(aq)} \qquad K_s = \frac{[\mathrm{B}]\cdot[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{S}]}$$

Vi skal nu omskrive formlen for K_s, så den kommer til at indeholde pH. Først skriver vi højresiden som et produkt af to størrelser, hvorefter vi tager titalslogaritmen på begge sider af lighedstegnet:

$$K_s = \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{S}]}\cdot[\mathrm{H_3O^+}]$$

$$\log K_s = \log\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{S}]} + \log[\mathrm{H_3O^+}]$$

Heri indsættes $\log K_s = -\mathrm{p}K_s$ og $\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\mathrm{pH}$, og vi får:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_s + \log\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{S}]} \qquad \textit{Pufferligningen}$$

Denne formel kaldes *pufferligningen*. Det er blot en logaritmisk udgave af formlen for K_s. Man skal huske, at S og B betegner et korresponderende syre-basepar, og pK_s er styrkeeksponenten for syren S.

Til brug ved beregninger kan det være praktisk at lave en lille omskrivning. Idet V betegner opløsningens volumen, har vi:

$$\frac{[B]}{[S]} = \frac{[B]\cdot V}{[S]\cdot V} = \frac{n_b}{n_s}$$

Forholdet mellem de aktuelle stofmængdekoncentrationer af det korresponderende syre-basepar er lig med forholdet mellem stofmængderne. Med denne omskrivning bliver pufferligningen til:

$$pH = pK_s + \log\frac{n_b}{n_s}$$

EKSEMPEL

8. Der fremstilles en pufferopløsning ved at opløse 0,100 mol NH_3 og 0,100 mol NH_4Cl i noget vand i en 1 liter målekolbe, hvorefter man fylder op til mærket på målekolbens hals. Derved får både NH_3 og NH_4^+ den formelle stofmængdekoncentration 0,100 M. Beregn opløsningens pH.

Løsning: Da NH_4^+ er en svag syre, og NH_3 er en svag base, kan vi se bort fra deres reaktion med vand. De har derfor følgende aktuelle stofmængdekoncentrationer:

$[NH_4^+] = 0{,}100\ \text{M} \qquad [NH_3] = 0{,}100\ \text{M}$

pK_s for NH_4^+ er 9,25. Opløsningens pH beregnes af pufferligningen:

$$pH = 9{,}25 + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9{,}25 + \log\frac{0{,}100\ \text{M}}{0{,}100\ \text{M}} = 9{,}25$$

Læg mærke til, at pH bliver lig med pK_s, når syrens og basens aktuelle stofmængdekoncentrationer er lige store.

Der tilsættes nu 20 mL 0,100 M NaOH til 100 mL af pufferopløsningen. Beregn pH-ændringen ved denne tilsætning.

Løsning: Vi beregner stofmængderne inden sammenblandingen:

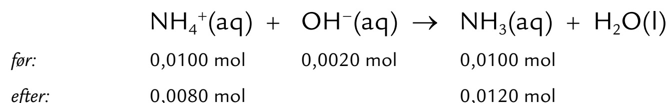
$n(OH^-) = n(NaOH) = 0{,}100\ \text{mol/L} \cdot 0{,}020\ \text{L} = 0{,}0020\ \text{mol}$

$n(NH_4^+) = n(NH_4Cl) = 0{,}100\ \text{mol/L} \cdot 0{,}100\ \text{L} = 0{,}0100\ \text{mol}$

$n(NH_3) = 0{,}100\ \text{mol/L} \cdot 0{,}100\ \text{L} = 0{,}0100\ \text{mol}$

Ved tilsætningen af NaOH-opløsningen reagerer den stærke base OH^- med puffersystemets syre (NH_4^+). Vi antager, at reaktionen er

fuldstændig. Stofmængderne før og efter reaktionen skrives under reaktionsskemaet:



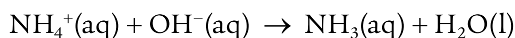
	$NH_4^+(aq)$	+	$OH^-(aq)$	$\rightarrow$	$NH_3(aq)$	+	$H_2O(l)$
før:	0,0100 mol		0,0020 mol		0,0100 mol		
efter:	0,0080 mol				0,0120 mol		

Vi kan nu beregne pH i pufferopløsningen efter tilsætningen af NaOH-opløsningen

$$pH = 9,25 + \log\frac{n(NH_3)}{n(NH_4^+)} = 9,25 + \log\frac{0,0120 \text{ mol}}{0,0080 \text{ mol}} = 9,43$$

Før tilsætningen var pufferopløsningens pH-værdi 9,25, nu er den 9,43. Tilsætningen af NaOH-opløsningen har bevirket en pH-stigning på 0,18. Det er en meget lille pH-ændring. Hvis man tilsætter 20 mL 0,100 M NaOH til 100 mL rent vand, får man en pH-ændring fra 7 til ca. 12,2. Det er en ændring på mere end 5 pH-enheder.

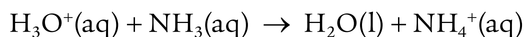
I eksempel 8 reagerer den tilsatte stærke base (OH^-) med puffersystemets syre:



$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$$

Ved reaktionen forbruges den stærke base OH^-, og til gengæld dannes noget mere af den svage base NH_3. Resultatet bliver, at pH ikke stiger ret meget.

Hvis man tilsætter en opløsning af en stærk syre til pufferopløsningen, sker der følgende reaktion:



$$H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \rightarrow H_2O(l) + NH_4^+(aq)$$

I dette tilfælde forbruges H_3O^+ ved reaktion med puffersystemets base. Den stærke syre H_3O^+ erstattes af den svage syre NH_4^+, og pH ændrer sig ikke ret meget. Der må naturligvis ikke tilsættes så meget stærk syre (eller stærk base), at puffersystemet bruges op.

Jo mindre pH-ændring en given mængde stærk syre eller stærk base kan fremkalde i en pufferopløsning, desto større er opløsningens såkaldte *pufferkapacitet*. Jo større [B] og [S] er, desto større er pufferkapaciteten.

I en given pufferopløsning er pufferkapaciteten størst for [B] = [S], dvs. når pH er lig med syrens pK_s-værdi. Som regel anvendes et puffersystem kun i pH-området fra (pK_s –1) til (pK_s +1).

Dette pH-interval kaldes *pufferområdet*. Uden for pufferområdet har syre-baseparret ikke nævneværdig puffervirkning.

Puffersystemet NH_4^+/NH_3 er velegnet, hvis man skal fastholde en pH-værdi omkring 9, men det kan ikke bruges til at fastholde en pH-værdi på 5. Denne pH-værdi ligger nemlig uden for pufferområdet. Da ethansyres pK_s-værdi er 4,76, vil CH_3COOH/CH_3COO^- være et velegnet puffersystem ved pH-værdien 5.

Puffersystemer anvendes både i laboratorier og i den kemiske industri til at fastholde opløsningers pH-værdi. Mange kemiske reaktioner er stærkt pH-følsomme, og det har derfor stor betydning, at man kan fastlægge pH. Også i reaktioner, hvor der forbruges eller produceres H_3O^+ eller OH^-, kan man tilnærmelsesvist fastholde pH med et passende puffersystem.

Kemiske reaktioner i biologiske systemer (biokemiske reaktioner) er særligt følsomme over for pH-ændringer. Ved biokemiske undersøgelser (fx enzymforsøg) er det helt afgørende, at man kan fastlægge pH med et puffersystem.

Puffersystemer spiller også en stor rolle i naturen. pH for søer og vandløb bestemmes primært af puffersystemet H_2CO_3/HCO_3^- (eventuelt HCO_3^-/CO_3^{2-}). Ved fortsat syretilførsel (»syreregn«) kan puffersystemerne »opbruges«, og så falder pH til værdier, som kan være katastrofale for det normale liv i vandet.

De fleste steder i Danmark indeholder jorden et naturligt lager af carbonat i form af kalk ($CaCO_3$), og det modvirker forsuringen. Svenske og norske søer er ikke på samme måde beskyttet af kalk, og mange af søerne er ramt af alvorlig forsuring med pH-værdier under 5.



Figur 50. Vandet i danske søer indeholder et puffersystem af H_2CO_3 og HCO_3^-, som i vid udstrækning kan fastholde pH i vandet.

OPGAVE

56. Der tilsættes 20 mL 0,100 M NaOH til 100 mL af en pufferopløsning, som indeholder NH_3 og NH_4Cl, begge i stofmængdekoncentrationen 0,050 M. Beregn pH-ændringen. Sammenlign resultatet med pH-ændringen i eksempel 8, og kommentér.

57. Vi har en pufferopløsning, der indeholder NH_3 i stofmængdekoncentrationen 0,150 M og NH_4Cl i stofmængdekoncentrationen 0,050 M.

a) Beregn pufferopløsningens pH-værdi.
b) Der tilsættes 20 mL 0,100 M NaOH til 100 mL af pufferopløsningen. Beregn pH-værdien efter tilsætningen.
c) Sammenlign pH-ændringen med resultatet i eksempel 8, og kommentér.

58. Man har 500 mL pufferopløsning, der indeholder NH_3 i stofmængdekoncentrationen 0,100 M og NH_4Cl i stofmængdekoncentrationen 0,200 M.

a) Beregn pufferopløsningens pH-værdi.
b) Der tilsættes 20 mL 0,100 M HCl. Beregn pH-ændringen.

59. Der tilsættes 300 mL rent vand til 100 mL af en pufferopløsning, som indeholder NH_3 i stofmængdekoncentrationen 0,100 M og NH_4Cl i stofmængdekoncentrationen 0,200 M. Hvad sker der med pH?

60. Man laver en pufferopløsning ved at opløse 1,75 g CH_3COOH og 5,82 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ i 100 mL vand.

a) Beregn opløsningens pH.
b) Derefter tilsættes 5,0 mL 2,0 M HCl. Beregn pH-ændringen.

61. Hvilke af følgende systemer:

a) HSO_3^-/SO_3^{2-}
b) $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$
c) HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

kan anvendes til at fastholde en pH-værdi på 7?

62. Mange rengøringsmidler indeholder ammoniak. Deklarationen på en flaske rengøringsmiddel oplyser, at pH-værdien er 10,4. Beregn forholdet mellem stofmængdekoncentrationerne af NH_3 og NH_4^+.

OPGAVE

63. Man har 500 mL pufferopløsning, der indeholder ethansyre i stofmængdekoncentrationen 0,15 M og natriumethanoat i stofmængdekoncentrationen 0,20 M.

a) Beregn pH i pufferopløsningen.

pH ønskes ændret til 4,2 ved tilsætning af 1,0 M saltsyre.

b) Beregn, hvor stort et volumen saltsyre der skal tilsættes pufferopløsningen for at opnå den ønskede pH-værdi.

Om brugen af pufferligningen

Indtil nu har vi kun brugt pufferligningen på korresponderende syre-basepar, hvor syren (og dermed også basen) er svag. Som tidligere påpeget er pufferligningen blot en logaritmisk udgave af formlen for K_s, og pufferligningen er dermed almengyldig. Vi vil nu prøve at anvende pufferligningen på et syre-basepar, hvor syren er middelstærk.

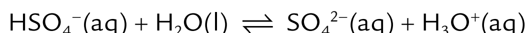
EKSEMPEL

9. Vi betragter syre-baseparret HSO_4^- / SO_4^{2-}, hvor HSO_4^- er en middelstærk syre og SO_4^{2-} en meget svag base. Vi kan sige, at syren dominerer i dette syre-basepar.

Vi tænker os, at vi opløser 0,100 mol $NaHSO_4$ og 0,100 mol Na_2SO_4 i så meget vand, at opløsningens volumen bliver 1 liter. Hermed er den formelle stofmængdekoncentration af både syren og basen 0,100 M:

$c(HSO_4^-) = 0{,}100$ M $\qquad c(SO_4^{2-}) = 0{,}100$ M

Den middelstærke syre HSO_4^- reagerer i nogen udstrækning med vand:



$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Ved reaktionen omdannes noget hydrogensulfat til sulfat, og derfor har vi:

$[HSO_4^-] < 0{,}100$ M $\qquad [SO_4^{2-}] > 0{,}100$ M

Reaktionen bevirker, at ionernes aktuelle stofmængdekoncentrationer bliver forskellige fra de formelle stofmængdekoncentrationer. Koncentrationsændringen ved reaktionen kaldes x:

	$HSO_4^-(aq)$	$+ H_2O(l) \rightleftharpoons$	$SO_4^{2-}(aq)$	$+ H_3O^+(aq)$
før:	0,100 M		0,100 M	≈ 0 M
efter:	0,100 M − x		0,100 M + x	x

Ligevægtskonstanten for reaktionen er K_s for HSO_4^-:

$$K_s(HSO_4^-) = \frac{[SO_4^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Vi indsætter værdier for K_s og for de aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt og får følgende andengradsligning:

$$1{,}02 \cdot 10^{-2}\ \text{M} = \frac{(0{,}100\ \text{M} + x) \cdot x}{0{,}100\ \text{M} - x}$$

Der er én brugbar løsning til denne ligning, nemlig $x = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$ M. Det giver følgende aktuelle stofmængdekoncentrationer ved ligevægt:

$[HSO_4^-] = 0{,}100\ \text{M} - x = 0{,}091\ \text{M}$

$[SO_4^{2-}] = 0{,}100\ \text{M} + x = 0{,}109\ \text{M}$

$[H_3O^+] = x = 8{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 2{,}07$

Opløsningens pH-værdi bliver 2,07. Den aktuelle stofmængdekoncentration af HSO_4^- er 9 % mindre end ionens formelle stofmængdekoncentration. For SO_4^{2-} er den aktuelle stofmængdekoncentration 9 % større end den formelle stofmængdekoncentration.

Vi vil nu begå den *fejl* at indsætte de formelle stofmængdekoncentrationer i pufferligningen. Da pK_s for HSO_4^- er 1,99, får vi følgende resultat:

$$\text{pH} = 1{,}99 + \log\frac{0{,}100\ \text{M}}{0{,}100\ \text{M}} = 1{,}99$$

Selv om vi indsætter stofmængdekoncentrationer, som begge er ca. 9 % forkerte, bliver der kun en ringe fejl på pH.

Generelt kan vi sige følgende: Hvis både syren og basen findes i opløsningen i ret store koncentrationer (fx 0,1 M), kan vi i almindelighed tillade os at indsætte de formelle stofmængdekoncentrationer i pufferligningen i stedet for de aktuelle stofmængdekoncentrationer. Det giver ganske vist en fejl på resultatet, men fejlen bliver helt uden betydning, hvis syren og basen er svage.

Fejlen bliver lidt større, hvis syren (eller basen) i syre-baseparret er middelstærk, men hvis blot pH-værdien ligger i intervallet fra 2 til 12, bliver fejlen ikke så stor. I eksemplet ovenfor befandt vi os lige i udkanten af dette interval.

Puffersystemer »dæmper« pH-ændringer. Et korresponderende syre-basepar har puffervirkning, forudsat både syren og basen findes i opløsningen i ret store koncentrationer. På side 92-96 betragtede vi kun puffersystemer, hvor syren (og dermed også den korresponderende base) var svag. Et syre-basepar, hvor syren er middelstærk (korresponderende base meget svag), eller hvor syren er meget svag (korresponderende base middelstærk), har naturligvis også puffervirkning.

Bjerrumdiagrammer

Vi betragter syren S og dens korresponderende base B. Man kan ændre forholdet mellem de to stoffers koncentrationer ved at ændre opløsningens pH. Hvis man kender pH, kan forholdet beregnes af pufferligningen:

$$pH = pK_s + \log\frac{[B]}{[S]}$$

S kan vi kalde »syreformen« og B »baseformen« af det korresponderende syre-basepar. Vi indfører to brøker:

$$x_s = \frac{[S]}{[S]+[B]} \qquad x_b = \frac{[B]}{[S]+[B]}$$

x_s kaldes *syrebrøken*, og den angiver den brøkdel af syre-baseparret, som foreligger på syreform, mens x_b (*basebrøken*) angiver den brøkdel, som foreligger på baseform. Summen af de to brøker er naturligvis lig med 1:

$$x_s + x_b = 1$$

EKSEMPEL

10. Ethansyre opløses i vand, og der tilsættes så meget NaOH, at det meste af ethansyren omdannes til ethanoat. Antag, at koncentrationen af syreformen og baseformen bliver:

$[CH_3COOH] = 0{,}015$ M $\qquad [CH_3COO^-] = 0{,}085$ M

Beregn syrebrøken.

Løsning:

$$x_s = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COOH]+[CH_3COO^-]} = \frac{0{,}015\ \text{M}}{0{,}100\ \text{M}} = 0{,}15$$

Vi kan angive syrebrøken i procent. I det betragtede tilfælde foreligger 15 % på syreformen. Basebrøken er 0,85, dvs. 85 % foreligger på baseformen.

Vi skal nu udlede en sammenhæng mellem syrebrøken og pH. Af definitionerne på syre- og basebrøk får vi:

$$\frac{x_b}{x_s} = \frac{[B]}{[S]}$$

Heri indsættes $x_b = 1 - x_s$:

$$\frac{1 - x_s}{x_s} = \frac{[B]}{[S]}$$

Dette resultat indsættes i pufferligningen, og vi får følgende formel:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_s + \log \frac{1 - x_s}{x_s}$$

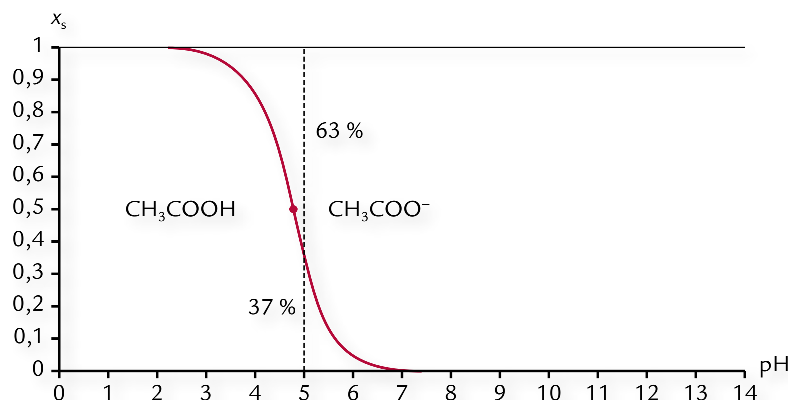
I tabel 10 er pH beregnet for forskellige værdier af syrebrøken. Sammenhængen mellem pH og syrebrøken for syre-baseparret CH_3COOH/CH_3COO^- er afbildet grafisk på figur 51. Grafen er tegnet på grundlag af støttepunkterne i tabel 10, idet man anvender pK_s for CH_3COOH (4,76). Grafen kaldes et *bjerrumdiagram* efter den danske kemiker Niels Bjerrum.

På figuren vises aflæsningen af syre- og basebrøk ved pH = 5. Syrebrøken aflæses fra førsteaksen op til kurven. Da summen af syre- og basebrøk er lig med 1, kan basebrøken aflæses fra kurven op til den vandrette linie, som ligger ved $x_s = 1$.

Ved pH = 5 er syrebrøken 0,37 og basebrøken 0,63, dvs. 37 % foreligger som CH_3COOH og 63 % som CH_3COO^-. Bemærk, at man skriver syrens formel til venstre for kurven (under kurven) og basens formel til højre for kurven (over kurven), så formlernes placering svarer til aflæsningen af diagrammet.

x_s	pH
0,999	pK_s – 3,00
0,99	pK_s – 2,00
0,9	pK_s – 0,95
0,8	pK_s – 0,60
0,7	pK_s – 0,37
0,6	pK_s – 0,18
0,5	pK_s
0,4	pK_s + 0,18
0,3	pK_s + 0,37
0,2	pK_s + 0,60
0,1	pK_s + 0,95
0,01	pK_s + 2,00
0,001	pK_s + 3,00

Tabel 10. Sammenhængen mellem syrebrøk og pH.



Figur 51. Bjerrumdiagrammet for ethansyre. Aflæsningen af diagrammet er vist for pH = 5. Kurvens midtpunkt ligger ved pH = 4,76 (pK_s for ethansyre).



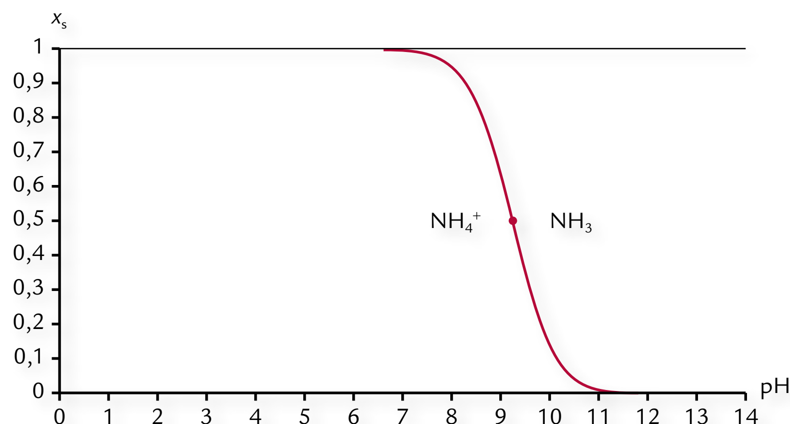
Niels Bjerrum
1879-1958
Dansk kemiker. Han studerede især ligevægte i vandig opløsning, og han har bl.a. målt styrken af et stort antal syrer og baser.

Det er vigtigt at lægge mærke til, at syrebrøken er 0,5 (50 %), når pH er lig med syrens pK_s (her 4,76). Ved pH = pK_s er stofmængdekoncentrationerne af syreformen og baseformen lige store.

Hvis vi på figur 51 starter ved pH = 1, er syrebrøken praktisk talt 100 %. Opløsningen indeholder CH_3COOH, og der er kun en forsvindende lille koncentration af CH_3COO^-. Vi kan hæve opløsningens pH ved at tilsætte NaOH. Hvis vi kommer op på fx pH = 10, er syrebrøken uhyre tæt på 0, og så godt som 100 % foreligger som CH_3COO^-.

Vi kan slutte heraf, at CH_3COOH omdannes til CH_3COO^-, når pH hæves fra 1 til 10. Bjerrumdiagrammet viser, at den væsentlige omdannelse sker i et snævert pH-interval omkring pK_s. Omdannelsen af CH_3COOH til CH_3COO^- sker primært, når pH ændres fra 3,76 til 5,76, og det svarer netop til pufferområdet. Kurven er stejlest ved pH = pK_s. I dette punkt skal der ske den største omdannelse af CH_3COOH til CH_3COO^- (eller modsat) for at fremkalde en given lille pH-ændring, dvs. pufferkapaciteten er maksimal i dette punkt.

Sammenhængen mellem syrebrøk og pH er den samme for alle syre-basepar. Det betyder, at bjerrumdiagrammet har samme kurveform for alle syre-basepar. Vi skal blot ændre pK_s, hvis vi går over til at betragte et andet syre-basepar. Kurven skal tegnes, så dens midtpunkt (syrebrøken 0,5) ligger lodret over pK_s-værdien.

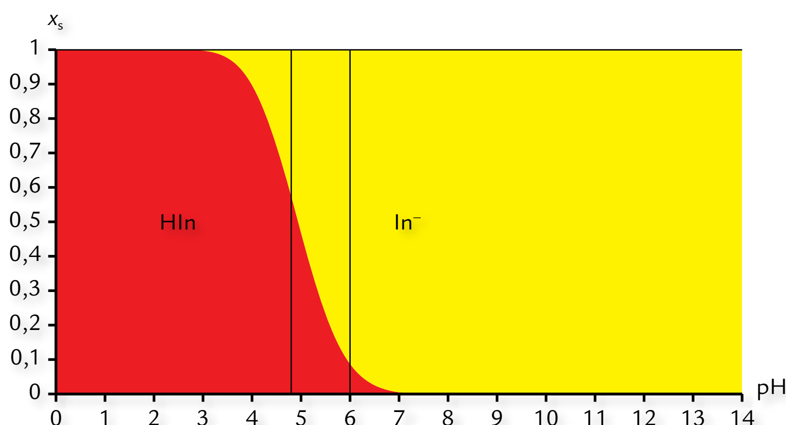


Figur 52. Bjerrummdiagrammet for NH_4^+/NH_3. Kurvens midtpunkt ligger ved pH = 9,25 (pK_s for NH_4^+).

Figur 52 viser bjerrumdiagrammet for NH_4^+/NH_3. Diagrammet viser, at stort set 100 % af dette syre-basepar foreligger på syreform (NH_4^+) i sure opløsninger. I dette tilfælde skal man helt op over pH = 12, før praktisk talt 100 % foreligger på baseform (NH_3).

Syre-baseindikatoren methylrødt er en syre med pK_s = 4,95. Formlen for methylrødt betegner vi HIn. Bjerrumdiagrammet

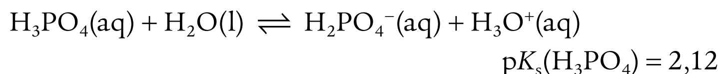
for syre-baseparret HIn/In^- ses på figur 53. Under pH = 4 dominerer HIn, over pH = 6 dominerer In^-. Hvis opløsningens pH ligger mellem 4 og 6, indeholder den både HIn og In^-. Da HIn er rød og In^- gul, vil opløsningen være rød, hvis dens pH er under 4. For pH-værdier over 6 vil opløsningen være gul, mens den i intervallet fra 4 til 6 vil have en blandingsfarve, dvs. orange.



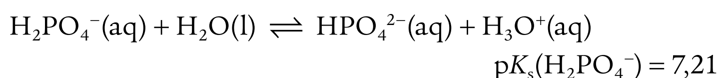
Figur 53. Bjerrumdiagrammet for methylrødt med $pK_s = 4{,}95$. Methylrødts omslagsinterval er markeret.

Som det fremgår, er en syre-baseindikator et korresponderende syre-basepar, hvor syren og basen har forskellig farve. Indikatorens omslagsområde går normalt fra ca. (pK_s–1) til ca. (pK_s+1). Hvis indikatorens syreform og baseform ikke er lige intense i farven, vil omslagsområdet ikke ligge helt symmetrisk omkring pK_s. Omslagsintervallet for methylrødt angives til at ligge fra pH = 4,8 til pH = 6,0, hvilket er et eksempel på et ret asymmetrisk interval i forhold til pK_s. Syreformens farve er lidt mere intens end baseformens.

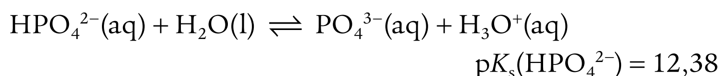
Til sidst skal vi se på bjerrumdiagrammet for phosphorsyresystemet. Her er der tre syre-basepar:



$$H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad pK_s(H_3PO_4) = 2{,}12$$

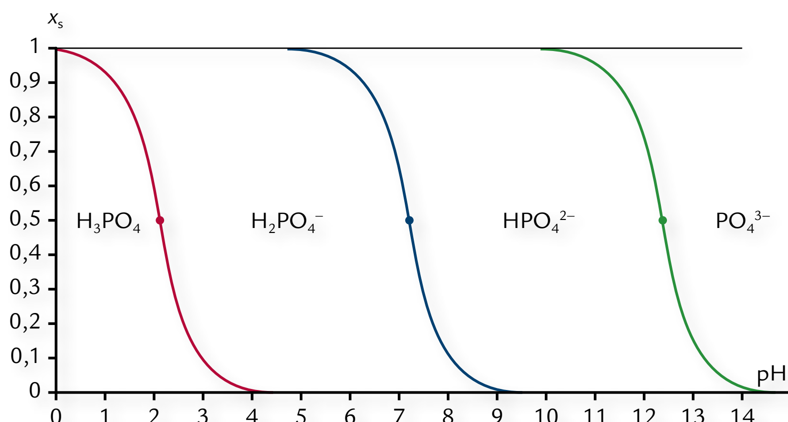


$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad pK_s(H_2PO_4^-) = 7{,}21$$



$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad pK_s(HPO_4^{2-}) = 12{,}38$$

Figur 54. Bjerrumdiagrammet for phosphorsyresystemet.



Bjerrumdiagrammet ses på figur 54. På dette diagram kan man lynhurtigt få overblik over forholdene i opløsningen ved forskellige pH-værdier. Man kan fx se, at H_3PO_4 omdannes trinvist til PO_4^{3-}, hvis vi tildrypper en natriumhydroxidopløsning til en phosphorsyreopløsning. Først omdannes H_3PO_4 til $H_2PO_4^-$, og det sker i et pH-interval omkring 2. Omdannelsen af $H_2PO_4^-$ til HPO_4^{2-} sker først, når pH er steget til ca. 7, mens HPO_4^{2-} omdannes til PO_4^{3-} ved pH-værdier omkring 12.

OPGAVE

64. Spildevand indeholder »phosphat«. På hvilken form (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ eller H_3PO_4) foreligger »phosphaten«, hvis spildevandets pH-værdi er 9?
Hvad bliver svaret, hvis spildevandets pH-værdi er 7?



Figur 55. Coca-Cola er en sur drik med pH-værdi på ca. 2,5.

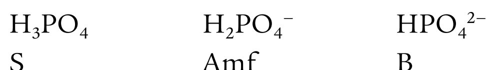
65. En Coca-Cola indeholder ifølge etiketten phosphorsyre. Sodavandens pH-værdi måles til 2,5. Hvordan er den procentvise fordeling af PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ og H_3PO_4 i sodavanden?

66. Nogle syre-baseindikatorers omslagsområder er angivet på tabel F side 314. Som man ser, har indikatoren thymolblåt to omslagsområder. Forklar, at en syre-baseindikator kan have to omslagsområder.

pH i amfolytopløsninger

En amfolyt er som bekendt en stof, der både kan optræde som syre og som base. Et eksempel er dihydrogenphosphat, $H_2PO_4^-$. Dens korresponderende syre er H_3PO_4, mens HPO_4^{2-} er dens korresponderende base.

I det generelle tilfælde kalder vi amfolytten Amf. Dens korresponderende syre kaldes S og dens korresponderende base B:

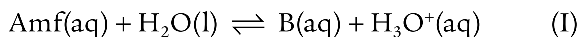


H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
S	Amf	B

Bemærk, at S og B her *ikke* betegner et korresponderende syre-basepar.

Vi skal nu »udlede« en tilnærmet formel til beregning af pH i en vandig opløsning af en amfolyt (fx en opløsning af NaH_2PO_4). Vi antager, at Amf er svag (eller eventuelt meget svag) både som syre og base.

Amfolytten Amf opløses i rent vand, og følgende ligevægte indstiller sig:



$$\text{Amf(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \text{B(aq)} + H_3O^+(aq) \qquad \text{(I)}$$



$$H_2O(l) + \text{Amf(aq)} \rightleftharpoons OH^-(aq) + \text{S(aq)} \qquad \text{(II)}$$



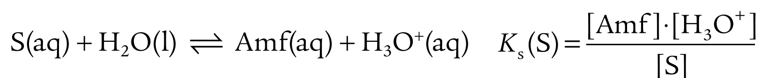
$$\text{Amf(aq)} + \text{Amf(aq)} \rightleftharpoons \text{B(aq)} + \text{S(aq)} \qquad \text{(III)}$$

Vi læser de tre reaktionsskemaer fra venstre mod højre og ser, at nogle (ret få) Amf omdannes til B og S. I reaktion (III) reagerer den svage syre Amf med den svage base Amf, mens Amf i (I) reagerer med den *yderst svage* base H_2O og i (II) med den *yderst svage* syre H_2O.

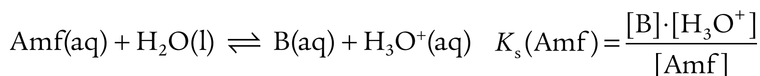
Det er umiddelbart klart, at Amf »foretrækker« at reagere med Amf i stedet for at reagere med vand. (III) er altså den dominerende reaktion, mens ligevægten i (I) og (II) ligger meget langt mod venstre. Vi vil derfor tillade os at antage, at omdannelsen af Amf udelukkende sker ved reaktion (III). Af reaktionsskema (III) ser man, at der dannes lige mange B og S, dvs. vi har:

$$[B] = [S]$$

Vi opskriver nu K_s for syrerne S og Amf:



$$S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Amf(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_s(S) = \frac{[Amf] \cdot [H_3O^+]}{[S]}$$



$$Amf(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_s(Amf) = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[Amf]}$$

Derefter udregnes produktet af de to styrkekonstanter:

$$K_s(S) \cdot K_s(Amf) = \frac{[Amf] \cdot [H_3O^+]}{[S]} \cdot \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[Amf]} = \frac{[B]}{[S]} \cdot [H_3O^+]^2$$

Ved betragtningerne ovenfor fandt vi [B] = [S], og vi får da:

$$K_s(S) \cdot K_s(Amf) = [H_3O^+]^2 \qquad \text{eller}$$

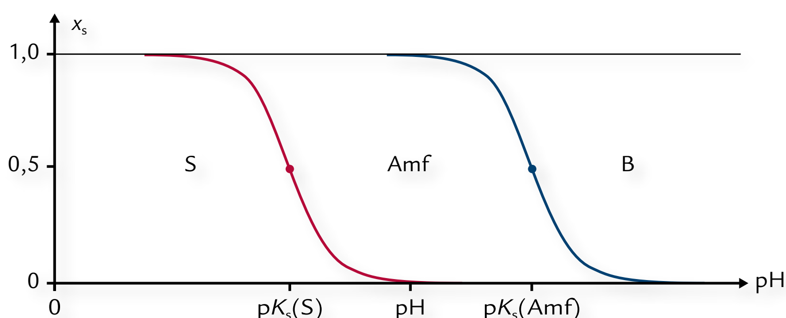
$$\log K_s(S) + \log K_s(Amf) = 2 \cdot \log\,[H_3O^+]$$

$$pH = ½ \cdot \{pK_s(S) + pK_s(Amf)\}$$

Der er brugt to slags parenteser for at gøre formlen mere læselig.

Ifølge formlen skulle pH være uafhængig af amfolyttens stofmængdekoncentration i opløsningen. Der er naturligvis tale om en tilnærmet formel, som kun giver rimelige beregningsresultater, hvis amfolyttens stofmængdekoncentration er ret stor.

pH-formlen siger, at pH-værdien er gennemsnittet af de to pK_s-værdier. Det er vist på bjerrumdiagrammet (figur 56), hvor man kan se, at stofmængdekoncentrationen af Amf er maksimal ved denne pH-værdi. Hvis vi sænker opløsningens pH ved at tilsætte stærk syre, omdannes Amf til S. Hvis vi hæver pH, omdannes Amf til B.



Figur 56. pH i en amfolytopløsning er gennemsnittet af de to pK_s-værdier.

Ved udledningen af formlen for pH i en amfolytopløsning antog vi, at Amf var svag (eller meget svag) som syre og som base. Formlen kan også benyttes, hvis Amf er middelstærk som syre eller som

base, men nøjagtigheden bliver da normalt noget mindre. Det er, fordi Amf reagerer med vand i nogen udstrækning. Ligevægten (I) får betydning, hvis Amf er middelstærk som syre, mens (II) får betydning, hvis Amf er middelstærk som base.

EKSEMPEL

11. Beregn pH i 0,1 M NaH_2PO_4.

Løsning: I tabel B side 312 finder man:

$pK_s(\text{Amf}) = pK_s(H_2PO_4^-) = 7{,}21 \qquad pK_s(\text{S}) = pK_s(H_3PO_4) = 2{,}12$

Vi får da:

$pH = ½ \cdot \{pK_s(\text{S}) + pK_s(\text{Amf})\} = ½ \cdot \{2{,}12 + 7{,}21\} = 4{,}67$

Opløsningen er sur. Det hænger naturligvis sammen med, at $H_2PO_4^-$ er stærkere som syre end som base ($pK_s(H_2PO_4^-) = 7{,}21$ og $pK_b(H_2PO_4^-) = 11{,}88$).

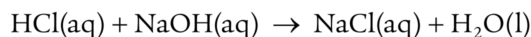
OPGAVE

67. Hvad er pH i en vandig opløsning af Na_2HPO_4?

68. Hvad er pH i en vandig opløsning af $NaHCO_3$?

Titrering af stærk syre med stærk base

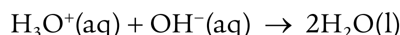
Vi titrerer en HCl-opløsning med en NaOH-opløsning:



$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Man ser, at 1 mol HCl er ækvivalent med 1 mol NaOH. Ved sammenblanding af ækvivalente mængder får vi en NaCl-opløsning, og det er en *neutral opløsning*. Na^+ er nemlig uden syre-baseegenskaber, mens Cl^- kun er en yderst svag base og derfor uden indvirkning på pH.

Da HCl er en stærk syre, indeholder HCl-opløsningen H_3O^+ og Cl^-, mens NaOH-opløsningen indeholder Na^+ og OH^-. Der er i virkeligheden tale om en reaktion mellem H_3O^+ og OH^-:

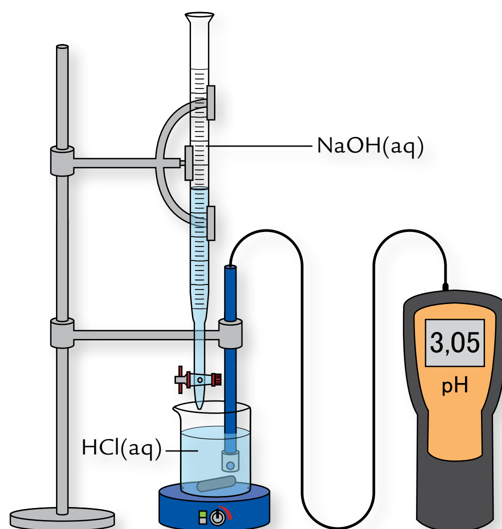


$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$$

Denne reaktion sker, hver gang man blander en opløsning af en stærk syre med en opløsning af en stærk base. Reaktionen kaldes en *neutralisationsreaktion*.

EKSEMPEL

12. 20,0 mL 0,100 M HCl titreres med 0,100 M NaOH, se figur 57.



Figur 57. Titrering af en HCl-opløsning med en NaOH-opløsning.

pH for opløsningen i bægerglasset stiger naturligvis, efterhånden som titreringen skrider frem. I dette eksempel gennemgås, hvordan pH kan beregnes.

Vi beregner først pH i syreopløsningen inden tilsætningen af NaOH-opløsningen begynder. Vi kan bruge formlen for pH i en opløsning af en stærk syre:

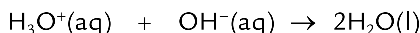
$$pH = -\log c_s = -\log(0{,}100) = 1{,}00$$

Vi skal nu se på beregningen af pH efter tilsætning af 5,0 mL 0,100 M NaOH. Først beregnes stofmængderne af H_3O^+ og OH^-:

$$n(H_3O^+) = n(HCl) = 0{,}100 \text{ mol/L} \cdot 20{,}0 \text{ mL} = 2{,}00 \text{ mmol}$$

$$n(OH^-) = n(NaOH) = 0{,}100 \text{ mol/L} \cdot 5{,}0 \text{ mL} = 0{,}50 \text{ mmol}$$

De to ioner reagerer med hinanden i forholdet 1:1, og vi får:



$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$$

	$H_3O^+(aq)$	$OH^-(aq)$
før:	2,00 mmol	0,50 mmol
efter:	1,50 mmol	–

Opløsningens volumen bliver 20,0 mL + 5,0 mL = 25,0 mL. Herefter kan vi beregne $[H_3O^+]$ og pH:

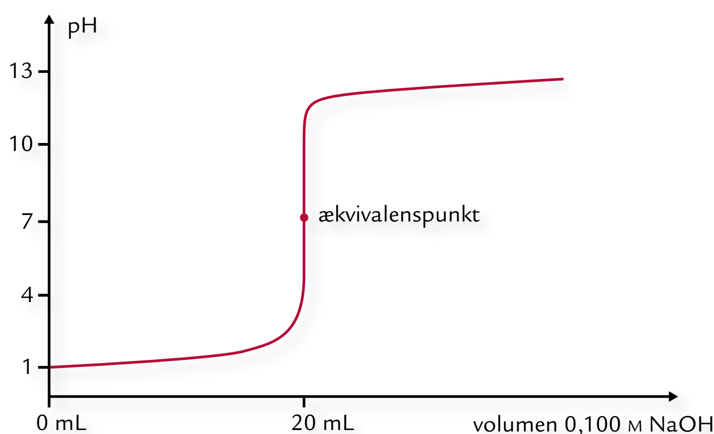
$$[H_3O^+] = \frac{1{,}50 \text{ mmol}}{25{,}0 \text{ mL}} = 0{,}060 \text{ M} \qquad pH = -\log 0{,}060 = 1{,}22$$

Vi kan anvende denne beregningsmetode, så længe der er tilsat *underskud* af baseopløsningen. I *ækvivalenspunktet* er der anvendt ækvivalente mængder af HCl og NaOH. Det indtræffer, når der er tilsat 20,0 mL

0,100 M NaOH. Her har vi en opløsning af NaCl, og opløsningens pH er som nævnt lig med 7. Tilsætter man mere af baseopløsningen, bliver der overskud af OH^-. Man beregner da, hvor stor en stofmængde OH^- der er tilbage efter reaktion, hvorefter $[OH^-]$, pOH og pH kan beregnes.

Hvis der tilsættes et stort overskud af baseopløsningen, nærmer pH sig 13, der er pH for en ren 0,100 M NaOH, se figur 58.

Bemærk titrerkurvens lodrette stigning omkring ækvivalenspunktet. Man kan få angivet ækvivalenspunktet ved at tilsætte en syre-base-indikator, som slår om, når ækvivalenspunktet passeres. Indikatoren behøver ikke slå om lige ved ækvivalenspunktets pH-værdi. Omslaget skal blot ligge på det lodrette kurvestykke. Man kan fx anvende methylrødt eller phenolphthalein (se omslagsområderne på side 314).



Figur 58. Titrerkurven for titrering af 20,0 mL 0,100 M HCl med 0,100 M NaOH.

En titrering kaldes *kolorimetrisk*, hvis ækvivalenspunktet angives med et farveskifte. Man kan naturligvis også finde ækvivalenspunktet ved at måle opløsningens pH under titreringen med et pH-meter, og så kaldes titreringen en *potentiometrisk titrering*.

OPGAVE

69. 20,00 mL 0,1000 M HCl titreres med 0,1000 M NaOH.

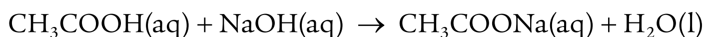
a) Beregn pH efter tilsætning af 19,98 mL af NaOH-opløsningen.

b) Beregn derefter pH efter tilsætning af 20,02 mL af NaOH-opløsningen.

c) Kommentér resultaterne (forskellen på 0,04 mL svarer ca. til én dråbe).

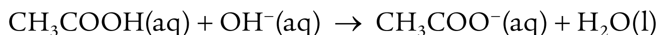
Titrering af svag syre med stærk base

Som eksempel ser vi på ændringen af pH ved titrering af en ethansyreopløsning med en NaOH-opløsning. Reaktionsskemaet for titreringsreaktionen kan skrives på to forskellige måder:



$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

eller



$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

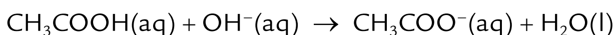
EKSEMPEL

13. 20,0 mL 0,100 M CH_3COOH titreres med 0,100 M NaOH. Beregn pH i udvalgte punkter under titreringen, og tegn en titrerkurve.

Løsning: Først beregnes pH i ethansyreopløsningen, inden titreringen begynder. Ethansyre er en svag syre, da $pK_s = 4,76$, dvs. $pK_s > 4$.

$$pH = ½ \cdot (pK_s - \log c_s) = ½ \cdot (4,76 - \log 0,100) = 2,88$$

Vi vil derefter beregne pH, når der er tilsat 5,0 mL 0,100 M NaOH:



	$CH_3COOH(aq)$ +	$OH^-(aq)$ →	$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$
før:	2,00 mmol	0,50 mmol	–
efter:	1,50 mmol	–	0,50 mmol

Ved reaktionen dannes der CH_3COO^-, og samtidig er der en uomdannet rest af CH_3COOH. Vi har et puffersystem, og pH beregnes af pufferligningen:

$$pH = 4,76 + \log\frac{n(CH_3COO^-)}{n(CH_3COOH)} = 4,76 + \log\frac{0,50 \text{ mmol}}{1,50 \text{ mmol}} = 4,28$$

Vi kan anvende denne beregningsteknik, så længe der er tilsat underskud af OH^-. Når der er tilsat 10,0 mL 0,100 M NaOH, har vi tilsat halvdelen af den ækvivalente mængde NaOH, og halvdelen af ethansyremolekylerne er da omdannet til ethanoat. Det giver $pH = pK_s = 4,76$. Når der er tilsat 20,0 mL af NaOH-opløsningen, er vi nået til ækvivalenspunktet, hvor vi har en opløsning af ethanoat. Det er en opløsning af en svag base ($pK_b = 9,24$), og pH beregnes på følgende måde:

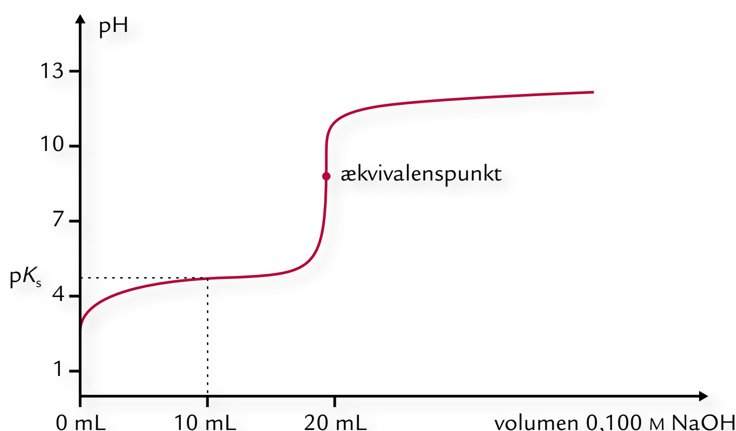
$$c(CH_3COO^-) = \frac{2,00 \text{ mmol}}{40,0 \text{ mL}} = 0,050 \text{ M}$$

$$pOH = ½ \cdot (pK_s - \log c_b) = ½ \cdot (9,24 - \log 0,050) = 5,27$$

$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 5,27 = 8,73$$

Beregningerne viser, at ækvivalenspunktet ligger i det basiske område. Ved tilsætning af overskud af OH^- kan pH beregnes som skitseret i eksempel 12 side 108-109, idet den svage base CH_3COO^- stort set ingen

betydning har mod den stærke base OH^-. Ved tilsætning af et stort overskud af 0,100 M NaOH nærmer pH sig 13.
Titrerkurven ses på figur 59. På vej hen mod ækvivalenspunktet indeholder opløsningen et puffersystem, og i dette område har titrerkurven kun en svag stigning. Derimod er titrerkurven næsten lodret omkring ækvivalenspunktet. Phenolphthalein vil være en velegnet indikator, hvorimod fx methylrødt ikke kan anvendes, idet den ikke skifter farve på det lodrette kurvestykke. Ved sammenligning med figur 58 side 109 ser man, at det lodrette kurvestykke (»pH-springet«) er væsentligt mindre ved titrering af en svag syre end ved titrering af en stærk syre.



Figur 59. Titrerkurven for titrering af 20,0 mL 0,100 M CH_3COOH med 0,100 M NaOH.

Når vi titrerer med 0,100 M NaOH, nærmer pH sig 13 efter ækvivalenspunktet. Ved titrering af en svag syre er pH lig med pK_s, når halvdelen af den ækvivalente mængde NaOH er tilsat. Jo svagere syre vi titrerer, desto større er pK_s, og desto mindre bliver pH-springet. Hvis pK_s er over 9, bliver pH-springet så lille, at ingen indikator kan angive ækvivalenspunktet præcist (et pH-meter kan heller ikke).

Man kan altså ikke bestemme koncentrationen af en meget svag syre ved en syre-basetitrering.

OPGAVE

70. 25,0 mL af en ethansyreopløsning titreres med 0,100 M NaOH med phenolphthalein som indikator. Ved indikatoromslaget er der tilsat 15,3 mL af NaOH-opløsningen. Beregn ethansyreopløsningens formelle stofmængdekoncentration.

OPGAVE

71. Skitsér titrerkurven for titrering af 20,0 mL 0,100 M NH_3 med 0,100 M HCl.

Titrering af polyhydrone syrer

I det næste eksempel gennemgås beregningen af pH ved titrering af en dihydron syre.

EKSEMPEL

14. Vi skal titrere en dihydron syre. Syrens formel vil vi blot skrive H_2A, og vi antager, at den har følgende styrkeeksponenter:

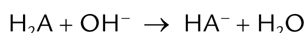
$$pK_{s1} = pK_s(H_2A) = 4{,}0 \qquad pK_{s2} = pK_s(HA^-) = 9{,}0$$

Vi skal titrere 20,0 mL 0,100 M H_2A med 0,100 M NaOH.

Ved titreringens start har vi en 0,100 M opløsning af den svage syre H_2A. Vi kan se bort fra, at syren er dihydron, og får da:

$$pH = ½ \cdot (pK_s - \log c_s) = ½ \cdot (4{,}0 - \log 0{,}100) = 2{,}5$$

På vej hen mod 1. ækvivalenspunkt er titreringsreaktionen:

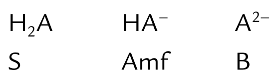


Vi får en opløsning, der både indeholder H_2A og HA^-, dvs. vi har et puffersystem. Halvvejs hen mod 1. ækvivalenspunkt (10,0 mL 0,100 M NaOH tilsat) er halvdelen af H_2A omdannet til HA^-. Af pufferligningen får vi da:

$$pH = pK_s(H_2A) = pK_{s1} = 4{,}0$$

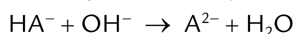
På strækningen hen mod 1. ækvivalenspunkt vil pH ikke ændre sig ret meget (puffersystem), så der bliver tale om en svagt stigende kurve med pH = 4,0 i midtpunktet.

1. ækvivalenspunkt indtræffer, når $n(NaOH) = n(H_2A)$, dvs. når der er tilsat 20,0 mL 0,100 M NaOH. Vi har da en opløsning, der indeholder HA^-. Det er en amfolyt:



$$pH = ½ \cdot \{pK_s(S) + pK_s(Amf)\} = ½ \cdot \{4{,}0 + 9{,}0\} = 6{,}5$$

Mellem 1. og 2. ækvivalenspunkt er titreringsreaktionen:



Vi får et puffersystem bestående af syren HA^- og dens korresponderende base A^{2-}. Halvvejs mellem 1. og 2. ækvivalenspunkt (30,0 mL 0,100 M NaOH tilsat) har vi $[HA^-] = [A^{2-}]$, og pufferligningen giver:

$$pH = pK_s(HA^-) = pK_{s2} = 9{,}0$$

I 2. ækvivalenspunkt er $n(NaOH) = 2 \cdot n(H_2A)$. Det indtræffer, når der er tilsat 40,0 mL 0,100 M NaOH. Vi har en opløsning af den svage base A^{2-}. Vi startede med 20,0 mL 0,100 M H_2A. Syren er nu omdannet til A^{2-}, og opløsningens volumen er i alt 60,0 mL, dvs. voluminet er forøget en faktor 3. Vi har da:

$$c(A^{2-}) = \frac{0{,}100\ \text{M}}{3} = 0{,}033\ \text{M}$$

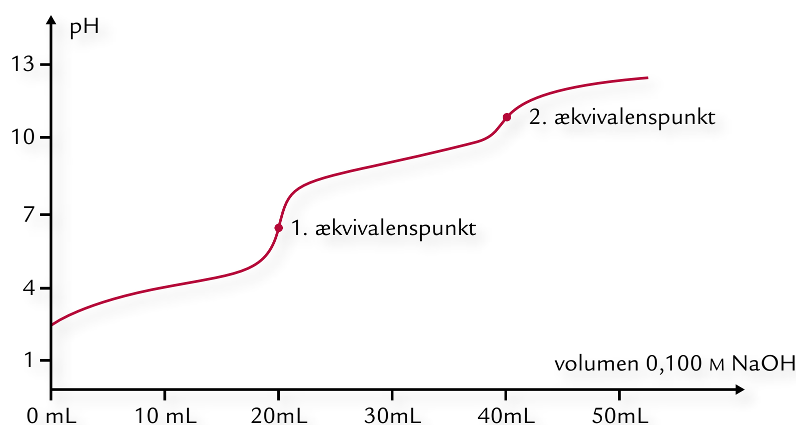
$$pK_b(A^{2-}) = 14{,}0 - pK_s(HA^-) = 14{,}0 - 9{,}0 = 5{,}0$$

$$pOH = ½ \cdot (pK_b - \log c_b) = ½ \cdot (5{,}0 - \log 0{,}033) = 3{,}2$$

$$pH = 14{,}0 - pOH = 14{,}0 - 3{,}2 = 10{,}8$$

Efter 2. ækvivalenspunkt indeholder opløsningen den svage base A^{2-} og den stærke base OH^-. Ved pH-beregningen kan vi se bort fra den svage base A^{2-}. Først beregnes $[OH^-]$, og derefter finder man pOH og pH. Som sædvanlig nærmer pH sig mere og mere 13, når overskuddet af NaOH forøges.

Titrerkurven ses på figur 60. Man ser, at der er to pH-spring, men andet spring er ikke særlig stort. Dette skyldes den store værdi for pK_{s2}. Hvis pK_{s2} for en dihydron syre er væsentligt over 9, bliver andet pH-spring utydeligt, jævnfør side 111.



Figur 60. Titrerkurve for titrering af en dihydron syre med 0,100 M NaOH.

Hvis pK_{s2} for en dihydron syre ikke er ret meget større end pK_{s1}, bliver første pH-spring utydeligt (hvorfor?). Man plejer at sige, at pK_{s2} skal være mindst 4 større end pK_{s1} for at give et tydeligt første pH-spring.

Syren med titrerkurven på figur 60 kan både titreres som monohydron og som dihydron syre. Man kan titrere den som monohydron syre ved at vælge en indikator, som slår om på det lodrette kurvestykke ved 1. ækvivalenspunkt. Hvis man vil titrere den som dihydron syre, skal indikatoren vælges, så den slår om ved 2. ækvivalenspunkt.

OPGAVE

72. En dihydron syre har $pK_{s1} = 6$ og $pK_{s2} = 10$.

a) Skitsér titrerkurven for titrering af syren med NaOH.

b) Hvordan ændres titrerkurven, hvis syren har $pK_{s1} = 5$ og $pK_{s2} = 7$?

73. Skitsér titrerkurven for titrering af phosphorsyre med NaOH.

74. En dihydron syre har $pK_{s1} = 4{,}0$ og $pK_{s2} = 10$.
25,0 mL af en opløsning af syren titreres med 0,100 M NaOH med bromthymolblåt som indikator. Ved farveskiftet er der tilsat 15,7 mL 0,100 M NaOH. Beregn syrens formelle stofmængdekoncentration.

75. Skitsér titrerkurven for titrering af H_2SO_4 med NaOH. Kan svovlsyre titreres som monohydron syre?

Opsamling

Test din viden om syre-basereaktioner. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B3a

hydron	korresponderende syre-basepar	amfolyt
vands ionprodukt	autohydronolyse	pH-værdi
pOH-værdi	styrkekonstant	styrkeeksponent
polyhydron syre	puffersystem	pufferligning
syrebrøk/basebrøk	bjerrumdiagram	titrerkurve

Du skal nu være i stand til:



Notatark B3b

1. at opskrive et reaktionsskema for henholdsvis en syres (fx NH_4^+) og en bases (fx NH_3) reaktion med vand og ved hjælp af ligevægtsloven at kunne opskrive styrkekonstanten for syren og basen;
2. at vurdere syrers og basers styrke ud fra værdien af deres styrkekonstanter eller styrkeeksponenter;
3. at forklare, hvad man forstår ved et korresponderende syre-basepar, samt forklare sammenhængen mellem det korresponderende syre-basepars styrkekonstanter og sammenhængen mellem deres styrkeeksponenter;
4. at beregne den aktuelle stofmængdekoncentration af oxonium i en opløsning af ethansyre (fx 0,015 M CH_3COOH) og i en opløsning af ammoniak (fx 0,025 M NH_3);
5. at beregne pH i opløsninger af stærke, middelstærke henholdsvis svage syrer og baser;
6. at forklare, hvad man forstår ved et puffersystem, og forklare, hvorledes man beregner pH for en pufferopløsning;
7. at beregne pH-ændringen ved tilsætning af en kendt stofmængde stærk syre eller stærk base til et kendt puffersystem;
8. at optegne et bjerrumdiagram for en vilkårlig syre (mono-, di- eller trihydron) samt forklare, hvorledes diagrammet kan bruges til at skitsere fordelingen af syreform og baseform for et korresponderende syre-basepar ved en given pH-værdi;
9. at forklare, hvorledes man ud fra en titrerkurve for en ikke-stærk syre kan finde syrens pK_s-værdi(er);
10. ved hjælp af beregninger at skitsere en titrerkurve for en given syres titrering med en stærk base.

4 Carbonhydrider

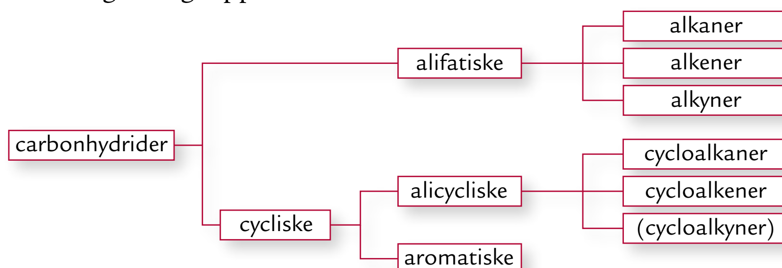


Det er vanskeligt at forestille sig et moderne samfund uden carbonhydrider, der blandt andet anvendes som brændstof til transport. Da carbonhydrider er en begrænset ressource, og da forbrændingen af dem øger mængden af carbondioxid i atmosfæren, arbejdes der intenst på at udnytte dem mest energiøkonomisk.

Carbonhydrider

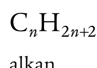
Carbonhydridernes opbygning

Carbonhydridernes opbygning, egenskaber og navngivning blev gennemgået udførligt i *Basiskemi C*. Derfor kan vi nu nøjes med at repetere emnet i oversigtsform. Man inddeler carbonhydriderne i forskellige stofgrupper:

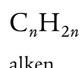


Et carbonhydrid kan være *alifatisk* eller *cyclisk*. Alifatiske carbonhydrider er *kædeformede*, dvs. carbonatomerne er bundet sammen i en uforgrenet eller forgrenet kæde.

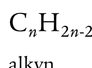
De alifatiske carbonhydrider deles op i tre stofgrupper, *alkaner*, *alkener* og *alkyner*. De har følgende generelle molekylformler:



alkan

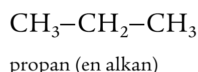


alken

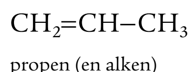


alkyn

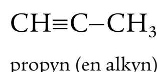
En alkan indeholder kun enkeltbindinger. En alken indeholder en dobbeltbinding, mens der er en tripelbinding i en alkyn. Eksempler:



propan (en alkan)

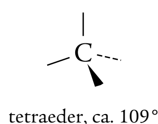


propen (en alken)

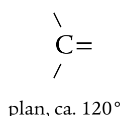


propyn (en alkyn)

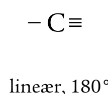
Der er tetraederstruktur omkring et C-atom, som danner fire enkeltbindinger. Strukturen er plan ved et dobbeltbundet C-atom, og der er lineær opbygning ved et tripelbundet C-atom:



tetraeder, ca. 109°



plan, ca. 120°



lineær, 180°

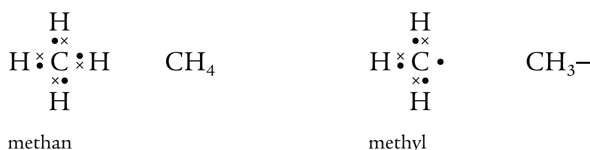
Navn	Molekylformel
Methan	CH_4
Ethan	C_2H_6
Propan	C_3H_8
Butan	C_4H_{10}
Pentan	C_5H_{12}
Hexan	C_6H_{14}
Heptan	C_7H_{16}
Octan	C_8H_{18}
Nonan	C_9H_{20}
Decan	$C_{10}H_{22}$
Undecan	$C_{11}H_{24}$
Dodecan	$C_{12}H_{26}$

Tabel 11. Navne på de *uforgrenede* alkaner.

De normale bindingsvinkler er anført. Der er drejelighed omkring en enkeltbinding, hvorimod opbygningen er fastlåst ved en dobbeltbinding.

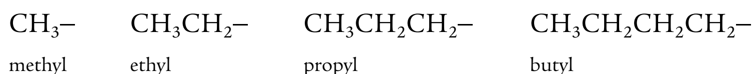
Reglerne for navngivning af kemiske forbindelser fastsættes af den internationale kemiske organisation *IUPAC* (International Union of Pure and Applied Chemistry). Navnene for de første 12 uforgrenede alkaner står i tabel 11.

Hvis man fjerner et H-atom fra en alkan, får man en *alkylgruppe*. Som eksempel fjerner vi et H-atom fra methan, hvorved vi får alkylgruppen methyl:

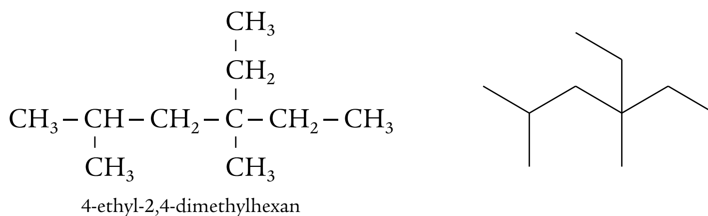


Methylgruppen er et radikal, dvs. den har en *uparret* elektron. Methyl og andre tilsvarende radikaler kan optræde som ustabile mellemprodukter ved kemiske reaktioner (se side 131).

Hvis et alkyl afledes af en alkan ved at fjerne et endestillet H-atom, dannes dets navn på simpel måde:

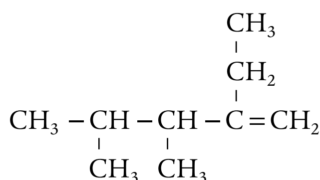


Radikalnavnene benyttes ved navngivning af forgrenede carbonhydrider, fx nedenstående, der både er angivet med strukturformel og med zigzagformel:

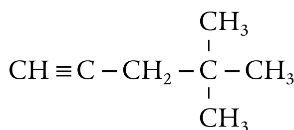


En alkans navn skal baseres på den *længste* carbonkæde i molekylet, og C-atomerne i carbonkæden nummereres fra den ende, hvor der sidder en sidekæde nærmest enden. Hvis første sidekæde ikke afgør nummereringsretningen, ser man på placeringen af anden sidekæde osv. I denne sammenhæng er det ligegyldigt, hvilke sidekæder der er tale om.

Følgende eksempler demonstrerer reglerne for navngivning af alkener og alkyner:



2-ethyl-3,4-dimethylpent-1-en



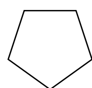
4,4-dimethylpent-1-yn



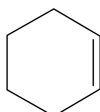
Figur 61. Som nævnt i *Basiskemi C* består naturgas af de gasformige alkaner, mens råolie indeholder mange forskellige alkaner og cycloalkaner. Boringer efter olie og naturgas foregår ofte under store og teknisk vanskelige forhold og er derfor meget bekostelige. Til havs benyttes meget store boreplatforme, som her i Midddelhavet.

Navnet for en alken (eller en alkyn) skal baseres på den længste carbonkæde, som indeholder dobbeltbindingen (eller tripelbindingen). Nummereringen af C-atomerne i kæden skal ske fra den ende, som giver dobbeltbindingen (eller tripelbindingen) lavest muligt nummer. På grund af den fastlåste opbygning omkring dobbeltbindingen kan der forekomme en særlig form for isomeri, som kaldes for geometrisk isomeri; det vender vi tilbage til i kapitel 6.

Der findes to grupper cycliske carbonhydrider, der begge indeholder C-atomer, som er bundet sammen i en ring. De *alicycliske* carbonhydrider minder i opbygning om de alifatiske carbonhydrider. Cyclopentan og cyclohexen er eksempler på alicycliske carbonhydrider. Cyclopentan er en *cycloalkan*, idet molekylet kun indeholder enkeltbindinger, mens cyclohexen er en *cycloalken*:

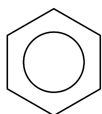


cyclopentan, C_5H_{10}

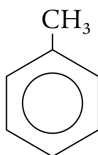


cyclohexen, C_6H_{10}

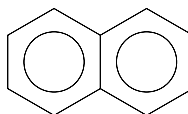
Aromatiske carbonhydrider kan fx være benzen, methylbenzen eller den dobbeltringede naphthalen:



benzen, C_6H_6



methylbenzen (toluen), $C_6H_5CH_3$



naphthalen, $C_{10}H_8$

Der er specielle bindingsforhold i de aromatiske carbonhydrider, idet de indeholder et *delokaliseret elektronsystem*. I en benzenring er der seks delokaliserede elektroner, en fra hvert carbonatom.

Binding	Bindingslængde
C–C	0,154 nm
C=C	0,134 nm
C≡C	0,120 nm
C⋯C (i benzen)	0,139 nm

Tabel 12. Bindingslængder for bindinger mellem carbonatomer.

Man kan ikke angive det delokaliserede elektronsystem med sædvanlige bindingsstreger, men alligevel ser man meget hyppigt formlen for benzen skrevet med tre dobbeltbindinger:



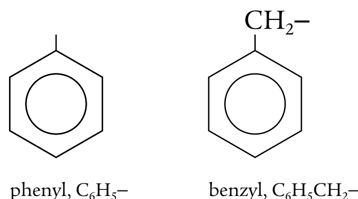
Disse formler kaldes kekuléformler efter den tyske kemiker *August Kekulé*. De to kekuléformler svarer til to forskellige placeringer af dobbeltbindingerne. Når man ser en kekuléformel, skal man huske, at der *ikke* er tale om normale dobbeltbindinger. Bindingerne mellem C-atomerne rundt i benzenmolekylet er *ikke* skiftevis enkeltbindinger og dobbeltbindinger. De seks bindinger er lige lange, og de er en mellemting mellem enkeltbindinger og dobbeltbindinger, se tabel 12.

Hvis vi lægger de to kekuléformler oven på hinanden og tager et »gennemsnit«, bliver der halvanden binding mellem C-atomerne, og det svarer sådan set godt til den virkelige struktur.



August Kekulé
1829-1896
Tysk kemiker, som er en af grundlæggerne af den organiske strukturlære. Han antog i 1858, at carbonatomet er tetravalent, dvs. danner fire bindinger, og at carbonatomer kan binde sig sammen i kæder. I 1865 foreslog han en ringformet strukturformel for benzen.

Til sidst skal vi se på opbygningen af to aromatiske radikaler:



Radikalet, som afledes af benzen, hedder phenyl og *ikke* benzyl, som man umiddelbart skulle tro.

OPGAVE

76. Tegn strukturformler og angiv molekylformler for følgende stoffer:

a) 2-methylhex-2-en
b) 1,1-dimethylcyclobutan
c) 4-phenyloctan
d) 1-ethyl-2,4-dimethylbenzen
e) 1-methylcyclopenten
f) 1,3-dimethylcyclohexen.

77. Tegn strukturformler for og navngiv samtlige alkaner med fire carbonatomer i længste kæde. Zigzag-formler kan med fordel benyttes.

78. Er navnet 3,5-diethyl-2,2,3,4,6,6,7,7-octamethyl-4-propyloctan korrekt, dvs. er carbonkæden nummereret fra den rigtige ende? Tegn molekylets zigzagformel.

79. En *alkadien* indeholder to dobbeltbindinger.

a) Tegn strukturformler for buta-1,3-dien og penta-1,4-dien.

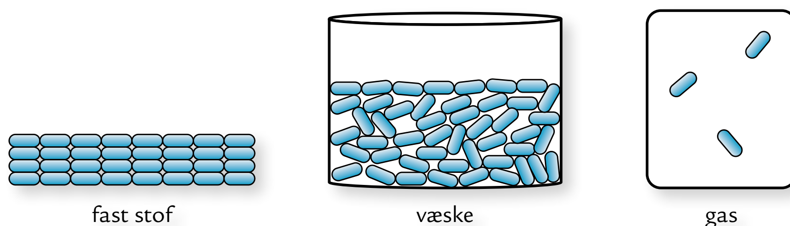
b) Findes der andre butadiener og pentadiener end de to, der er nævnt i a)?

80. Tegn strukturformlen for cyclohexyn. Hvorfor må et stof med denne opbygning forventes at være meget ustabilt?

81. Tegn strukturformlen for phenylethen.

Intermolekylære bindinger

Det er styrken af de bindinger, som virker mellem molekyler, der er bestemmende for stoffernes kogepunkter. Vi starter med at betragte nogle simple uorganiske molekyler, inden vi ser på de større organiske molekyler.



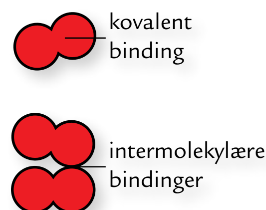
Figur 62. Model af de tre tilstandsformer. Stoffet består af molekyler.

Figur 62 viser en model af de tre tilstandsformer for et stof, som består af molekyler. I den faste tilstandsform sidder molekylerne i et *molekylgitter*. I væsketilstanden bevæger molekylerne sig rundt mellem hinanden, og i gastilstanden kan molekylerne bevæge sig frit rundt i hele beholderen.

Både i molekylgitteret og i væsketilstanden er molekylerne tæt sammen. De holdes sammen af nogle svage bindinger, som kaldes *intermolekylære bindinger*. Ordet *intermolekylær* betyder naturligvis *mellem molekyler*.

Man skal skelne skarpt mellem kovalente bindinger og intermolekylære bindinger. Kovalente bindinger er stærke bindinger, som holder atomerne sammen *i* molekylet. Intermolekylære bindinger er svage, og de virker *mellem* nabomolekyler, se figur 63.

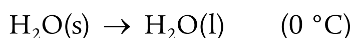
De intermolekylære bindinger har meget kort rækkevidde. To molekyler påvirker kun hinanden, når afstanden mellem dem er



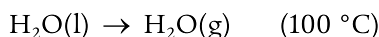
Figur 63. Kovalente bindinger holder atomerne sammen i molekylet. Intermolekylære bindinger virker *mellem* nabomolekyler.

lille. Et molekyle i en gas er det meste af tiden »langt« fra nabomolekyler. Kun når to gasmolekyler under et sammenstød kommer tæt på hinanden, påvirker de hinanden.

Smeltning og fordampning er begge endoterme processer. Som eksempel tager vi smeltningen af is (ved smeltepunktet) og fordampningen af vand (ved kogepunktet):



$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \quad (0\ °C)$



$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \quad (100\ °C)$

Man kan måle sig frem til, at det kræver en energitilførsel på 6,01 kJ at smelte 1 mol $H_2O(s)$ ved 0 °C.

Det kræver endnu mere energi at fordampe vand, idet der skal tilføres 40,66 kJ for at få 1 mol $H_2O(l)$ til at fordampe ved 100 °C. Ved fordampningen adskilles molekylerne helt, dvs. de intermolekylære bindinger brydes, mens smeltningen betyder, at molekylerne kun løsrives fra molekylgitteret, men stadig er tæt på nabomolekylerne. Dette afspejles i, at fordampningen kræver meget mere energi end smeltningen.

Kovalente bindinger er som nævnt stærke bindinger. De kovalente bindinger mellem H og O ændres ikke ved smeltning og fordampning. I alle tre tilstandsformer består stoffet af H_2O-molekyler. Smeltning og fordampning berører kun de relativt svage bindinger mellem molekylerne (de intermolekylære bindinger). I *Basiskemi A* vil vi komme ind på, hvorledes man mere præcist kan beskrive bindingsforhold og intermolekylære bindinger.

I tabel 13 er der anført data for en række stoffer, som består af molekyler. Bemærk specielt den relativt simple sammenhæng, at jo større energi, der kræves for at få 1 mol af stoffet til at fordampe, desto højere er stoffets kogepunkt.

Tabel 13. Data for nogle stoffer, som består af molekyler.

Stof	Smeltepunkt	Energi, der kræves til smeltning af 1 mol ved smeltepunktet	Kogepunkt	Energi, der kræves til fordampning af 1 mol ved kogepunktet
H_2	–259 °C	0,11 kJ	–253 °C	0,90 kJ
O_2	–219 °C	0,44 kJ	–183 °C	6,82 kJ
HCl	–115 °C	2,1 kJ	–85 °C	15,1 kJ
Cl_2	–101 °C	6,41 kJ	–34 °C	20,41 kJ
Br_2	–7 °C	10,57 kJ	59 °C	29,56 kJ
H_2O	0 °C	6,01 kJ	100 °C	40,66 kJ
I_2	114 °C	15,52 kJ	184 °C	41,94 kJ

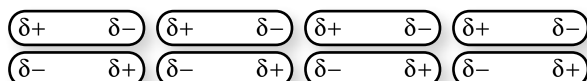
Jo stærkere de intermolekylære bindinger er, desto højere kogepunkt vil stoffet få. Derfor kan man godt tillade sig at bruge kogepunktets størrelse som et mål for styrken af de intermolekylære bindinger. Hvis vi har en væske med kogepunktet 70 °C og en anden væske med kogepunktet 30 °C, er de intermolekylære bindinger stærkest i væsken med kogepunktet 70 °C.

Kogepunkterne i tabel 13 er lave sammenlignet med kogepunkterne for ionforbindelser. Stoffer, der består af molekyler, har relativt lave smelte- og kogepunkter. Det viser endnu en gang, at de intermolekylære bindinger mellem molekylerne er svage.

Man skelner mellem tre typer intermolekylære bindinger. De to af dem, nemlig dipol-dipolbindinger og londonbindinger, beskrives i det følgende, mens en særlig type intermolekylære bindinger, som kaldes hydrogenbindinger, behandles på side 149.

Dipol-dipolbindinger

Elektronegativitet og dens betydning for dannelse af polære bindinger og polære molekyler er tidligere omtalt i *Basiskemi C*. Et *polært molekyle* er en elektrisk dipol. Det er nemt at forstå, at polære molekyler kan tiltrække hinanden. Man kan tænke sig, at de placerer sig sådan i forhold til hinanden:

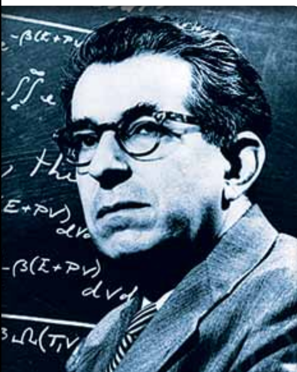


Polerne i de forskellige molekyler tiltrækker hinanden, og det er denne form for tiltrækning, som kaldes *dipol-dipolbindinger.* Man kan se disse bindingers betydning ved at sammenligne kogepunkterne for en række stoffer med nogenlunde samme molekylstørrelse (tabel 14).

Stof	Polaritet	Kogepunkt	Molar masse	Antal elektroner
HCl	polær	–85 °C	36,5 g/mol	18
H_2S	polær	–60 °C	34,1 g/mol	18
F_2	upolær	–188 °C	38,0 g/mol	18
Ar	upolær	–186 °C	39,9 g/mol	18

Tabel 14. En sammenligning af fire stoffer med nogenlunde samme molekylstørrelse.

Den molare masse og antallet af elektroner er anført i tabellen for at vise, at der er tale om molekyler af nogenlunde samme størrelse. Man ser, at kogepunkterne for de to polære stoffer ligger over

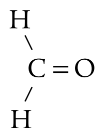


Fritz London
1900-1954
Tysk-amerikansk kemiker. Bosat i USA fra 1939. Han er især kendt for sine teoretiske arbejder til forståelse af kemisk binding.

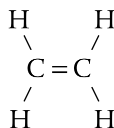
kogepunkterne for de upolære. Det viser, at dipol-dipolbindingerne har betydning for kogepunktet.

OPGAVE

82. Vi skal sammenligne to stoffer, der har følgende opbygning:



methanal



ethen

a) Angiv molar masse, antal elektroner og polaritet (polær/upolær) for de to stoffer.
b) Hvilket af stofferne skal forventes at have det højeste kogepunkt? Slå kogepunkterne op i et tabelværk, og kontroller, om du har svaret korrekt.

Londonbindinger

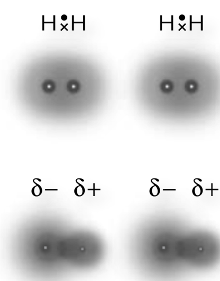
Vi vil nu forklare, hvordan *upolære molekyler* kan hænge sammen. Som eksempel tager vi dihydrogen. Vi har tidligere i *Basiskemi C* tegnet en symmetrisk elektronsky i H_2-molekylet. Denne elektronsky angiver den gennemsnitlige elektronfordeling set over en længere tidsperiode.

Men i kortere tidsrum kan elektronerne fortrinsvis bevæge sig omkring den ene af molekylets to atomkerner. Det kan vi illustrere ved at tegne en »skæv« elektronsky, se figur 64. I det korte tidsrum er molekylet lidt polært.

Figuren viser to nabomolekyler i krystallinsk dihydrogen eller dihydrogen på væskeform. Hvis det ene molekyle i et kort tidsrum har en »skæv« elektronsky, vil det påvirke nabomolekylets elektronsystem og *fremkalde* en elektronforskydning i nabomolekylet, som derved også bliver kortvarigt polært. Som følge heraf bliver der en tiltrækning mellem de to molekyler.

Der er tale om et svingende fænomen. Et øjeblik senere er elektronskyerne måske forskudt over mod højre på figuren.

Nabomolekyler påvirker altså hinandens elektronsystemer og fremkalder en polaritet hos hinanden. Resultatet bliver, at de tiltrækker hinanden. Disse bindinger mellem molekylerne kaldes



Figur 64. Model af elektronskyernes fordeling i to dihydrogenmolekyler (øverst). En lille forskydning giver en kortvarig polaritet af molekylerne, så der kommer en tiltrækning mellem dem (nederst).

londonbindinger efter *Fritz London*, der var den første, som gav en tilfredsstillende forklaring på fænomenet.

Dihydrogens kogepunkt ligger helt nede ved –253 °C. Det ekstremt lave kogepunkt er en følge af, at molekylet kun indeholder to elektroner. I_2-molekylet indeholder i alt 106 elektroner. Alle disse elektroner kan vekselvirke med elektronerne i nabomolekyler, og londonbindingerne bliver derfor forholdsvis stærke. Diiods kogepunkt er så højt som 184 °C, se figur 65. Londonbindingernes styrke afhænger af antallet af elektroner i molekylet.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Smp.:	–220 °C	–101 °C	–7 °C	114 °C
Kp. :	–188 °C	–34 °C	59 °C	184 °C

Figur 65. Molekylmodeller, smeltepunkter og kogepunkter for halogenerne. Londonbindingernes styrke afhænger af antallet af elektroner i molekylet.

Følgende eksempler viser, at molekylets *udstrækning* også har betydning for stoffernes kogepunkt og dermed størrelsen af de intermolekylære bindinger:

CH_4	$CH_3–CH_3$	$CH_3–CH_2–CH_3$
methan, kp. –162 °C	ethan, kp. –89 °C	propan, kp. –42 °C

I den faste tilstandsform og i væsketilstanden er et molekyle i kontakt med nabomolekyler langs hele sin overflade, og londonbindingerne summeres op hen langs molekylets overflade. Derfor hænger store molekyler bedre sammen end små molekyler. Når man sammenligner en række stoffer med tilsvarende opbygning, stiger kogepunktet med molekylstørrelsen.

De tre isomere alkaner med molekylformlen C_5H_{12} har følgende kogepunkter:

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	$CH_3C(CH_3)_2CH_3$
pentan	2-methylbutan	2,2-dimethylpropan
kp. 36 °C	kp. 28 °C	kp. 10 °C

Et relativt langstrakt molekyle som pentan har større kontaktflade til nabomolekyler end et kompakt, næsten kugleformet molekyle som 2,2-dimethylpropan, og virkningen ses på kogepunkterne. Figur 66 illustrerer sammenhængen mellem molekylets form og kogepunktet. Hvis man sammenligner isomere forbindelser, er det en generel regel, at kogepunktet aftager med stigende forgrening.



Figur 66. Figuren viser skematisk, at der er bedre indbyrdes kontakt mellem langstrakte molekyler end mellem kugleformede molekyler af tilsvarende størrelse.

Sammenfattende kan man sige, at carbonhydriderne er upolære stoffer. Molekylerne holdes kun sammen af londonbindinger. Derfor er carbonhydridernes kogepunkter lave sammenlignet med andre stoffer med tilsvarende molekylstørrelse.

Vi har ovenfor betragtet en række polære og upolære stoffer og kan opsummere, at det er londonbindinger, som holder molekylerne sammen i upolære stoffer, og at der virker både londonbindinger og dipol-dipolbindinger i polære stoffer. I virkeligheden skal molekylerne være ret polære, før dipol-dipolbindingerne for alvor begynder at få betydning.

Londonbindinger	Virker mellem alle molekyler
Dipol-dipolbindinger	Virker mellem polære molekyler

OPGAVE

83. Prøv at forklare, at kogepunktet vokser hen gennem følgende række af stoffer:

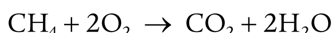

He H_2 O_2 Cl_2.

84. Kogepunktet for butan er –1 °C, for 1-chlorbutan 78 °C og for 1-chlor-2-methylpropan 69 °C. Forklar forskellen i kogepunkt for de tre stoffer.

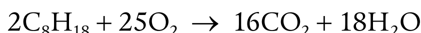
Nogle vigtige organiske reaktionstyper

Forbrændingsreaktion

Alle carbonhydrider kan brænde. Ved en *fuldstændig* forbrænding dannes CO_2 og H_2O, fx:



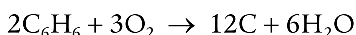
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$



$$2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$

Hvis lufttilførslen (dioxygentilførslen) er utilstrækkelig, får man en *ufuldstændig* forbrænding. Der kan dannes den giftige gas carbonmonoxid (»kulilte«, CO). Der kan også dannes sod, dvs. carbon. Specielt er aromatiske carbonhydrider tilbøjelige til at sode ved forbrændinger.

Soddannelsen ved afbrænding af benzen kan beskrives med reaktionsskemaet:



$$2C_6H_6 + 3O_2 \rightarrow 12C + 6H_2O$$

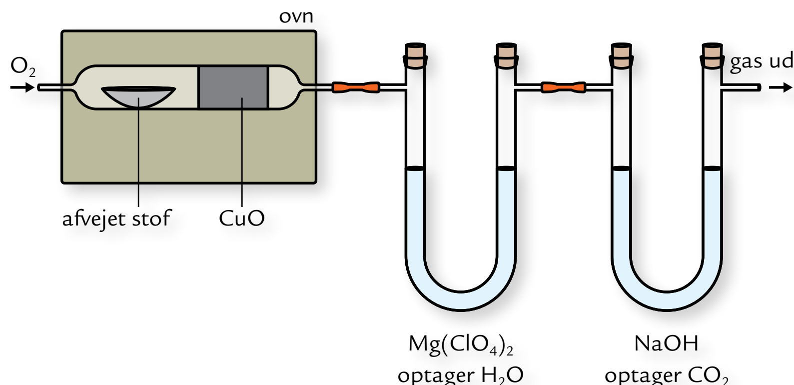
Ved forbrændingen »ødelægges« de organiske molekyler fuldstændigt. Kemisk set er forbrændingen en primitiv form for anvendelse af carbonhydrider, og andre reaktionstyper er derfor kemisk set mere interessante.

OPGAVE

85. Petroleum indeholder bl.a. dodecan. Skriv reaktionsskemaet for den fuldstændige forbrænding af dette stof.

En *elementaranalyse* af et organisk stof er en kvantitativ bestemmelse af stoffets indhold af C, H og de øvrige grundstoffer, som stoffet består af.

Man kan bestemme indholdet af C og H ved en forbrænding. En afvejet mængde af stoffet forbrændes i en ovn i en strøm af rent dioxygen, se figur 67 på næste side. Det giver en fuldstændig forbrænding, hvorved det organiske stofs carbonindhold omdannes til $CO_2(g)$, mens hydrogenindholdet omdannes til $H_2O(g)$.



Figur 67. Man kan bruge denne opstilling, hvis man skal måle et stofs indhold af C og H. Kobber(II)oxid medvirker til at give en fuldstændig forbrænding.

Forbrændingsprodukterne føres med dioxygenstrømmen hen gennem opstillingen. Gasstrømmen passerer et rør, hvor H_2O absorberes. Dette rør indeholder et stærkt vandsugende stof, fx magnesiumperchlorat ($Mg(ClO_4)_2$). Derefter ledes gasstrømmen gennem et rør, som absorberer CO_2. Dette rør kan fx indeholde findelt NaOH.

Hvis man vejer rørene før og efter forsøget, kan man bestemme massen af H_2O og CO_2, derefter kan man beregne stoffets indhold af C og H. Metoden forklares bedst ved at gennemgå et eksempel.

EKSEMPEL

15. Der arbejdes med et stof, som kun indeholder grundstofferne C, H og O. Ved forbrænding af 7,09 mg af stoffet dannes 14,16 mg CO_2 og 5,80 mg H_2O.

Vi vil først beregne stoffets indhold af C, H og O. I beregningerne tillader vi os at afrunde atommasserne til to decimaler:

H: 1,01 u C: 12,01 u O: 16,00 u

Carbon udgør brøkdelen 12,01/44,01 af CO_2-molekylets masse, mens hydrogen udgør brøkdelen 2,02/18,02 af H_2O-molekylets masse. Vi kan beregne massen af carbon og hydrogen i den analyserede mængde stof.

$$m(\mathrm{C}) = \frac{12{,}01}{44{,}01} \cdot 14{,}6\,\mathrm{mg} = 3{,}86\,\mathrm{mg}$$

$$m(\mathrm{H}) = \frac{2{,}02}{18{,}02} \cdot 5{,}80\,\mathrm{mg} = 0{,}650\,\mathrm{mg}$$

Herefter kan indholdet af O beregnes:

$$m(\mathrm{O}) = m(\mathrm{stof}) - m(\mathrm{C}) - m(\mathrm{H}) = 7{,}09\ \mathrm{mg} - 3{,}86\ \mathrm{mg} - 0{,}650\ \mathrm{mg} = 2{,}58\ \mathrm{mg}$$

Vi har her udnyttet oplysningen om, at stoffet kun indeholder C, H og

O. Nu kan vi regne os frem til stoffets *empiriske formel* (begrebet forklares nedenfor). Stofmængderne af C, H og O beregnes:

$$n(\text{C}) = \frac{3,86\,\text{mg}}{12,01\ \text{g/mol}} = 0,321\,\text{mmol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{0,650\,\text{mg}}{1,01\ \text{g/mol}} = 0,644\ \text{mmol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{2,58\,\text{mg}}{16,00\,\text{g/mol}} = 0,161\,\text{mmol}$$

Dernæst er stofmængdeforholdene beregnet ved at dividere den mindste stofmængde op i de to øvrige:

$$\frac{n(\text{C})}{n(\text{O})} = \frac{0,321\,\text{mmol}}{0,161\,\text{mmol}} = 1,99 \approx 2$$

$$\frac{n(\text{H})}{n(\text{O})} = \frac{0,644\ \text{mmol}}{0,161\,\text{mmol}} = 4,00 \approx 4$$

Som man kan se, er forholdet mellem stofmængderne af C, H og O med stor nøjagtighed 2:4:1.

Den simpleste formel, som gengiver stoffets sammensætning, kaldes stoffets *empiriske formel*. I det betragtede tilfælde har vi:

Empirisk formel: C_2H_4O

De mulige molekylformler kan skrives på følgende måde:

Molekylformel: $(C_2H_4O)_x$ $x \in Z_+$

Vi kan lave en liste over de mulige molekylformler for stoffet:

C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_6H_{12}O_3$	$C_8H_{16}O_4$	osv.
44 g/mol	88 g/mol	132 g/mol	176 g/mol	

Under formlerne står de tilhørende molare masser. Hvis man kan måle stoffets molare masse, kan man finde frem til den rigtige molekylformel. Det er vanskeligt at måle den molare masse helt præcist ved simple metoder, men det gør ikke noget, at målingen er lidt usikker. Hvis man fx måler den molare masse til 83 g/mol, må stoffets molekylformel være $C_4H_8O_2$, dvs. molekylet indeholder fire C-atomer, otte H-atomer og to O-atomer. Hermed kender vi stoffets molekylformel, men vi ved stadig ikke, hvilket stof der er tale om. Der er mange forskellige stoffer, som har molekylformlen $C_4H_8O_2$. Den næste udfordring bliver at bestemme stoffets strukturformel. Dette kan fx ske ved at undersøge stoffets kemiske og fysiske egenskaber.

OPGAVE

86. Ved en analyse af et carbonhydrid finder man, at 3,56 mg af stoffet ved fuldstændig forbrænding giver 11,20 mg CO_2 og 4,58 mg H_2O.

a) Bestem carbonhydridets empiriske formel.

Carbonhydridet er en væske. 1,62 g af carbonhydridet bringes på gasform ved opvarmning, og gassens volumen måles til 0,610 L ved 120 °C og 1,013 bar.

b) Beregn stofmængden ved hjælp af idealgasloven, og beregn derefter carbonhydridets molare masse.

c) Angiv carbonhydridets molekylformel, og tegn strukturformler og angiv navne for mindst tre forskellige stoffer med den pågældende molekylformel.

87. Ved analyse af et stof finder man, at det indeholder 48,6 % C, 8,2 % H og 43,2 % O (masse%).

a) Hvad er masserne af henholdsvis C, H og O i 100 g af stoffet?

b) Hvad er stoffets empiriske formel?

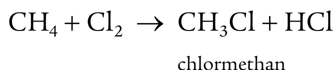
c) Ved et elevforsøg bestemmes stoffets molare masse til 144 g/mol. Angiv stoffets molekylformel.

Substitutionsreaktion

Substitutionsreaktionen er en af de grundlæggende reaktionstyper i den organiske kemi:

> Ved en substitutionsreaktion *udskiftes* et atom (eller en atomgruppe) med et andet atom (eller en atomgruppe).

Som eksempel tager vi reaktionen mellem methan og dichlor:

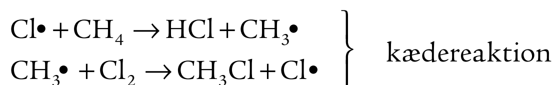


Her udskiftes et H-atom i methanmolekylet med et Cl-atom, og vi får dannet et såkaldt *halogeneret* carbonhydrid, chlormethan. Vi skal se nærmere på reaktionsmekanismen for reaktionen. Man kan starte reaktionen ved at belyse reaktionsblandingen, hvorved nogle få af dichlormolekylerne spaltes:



$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\bullet \qquad \text{radikaldannelse}$$

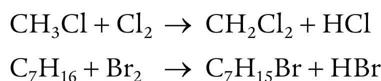
Derefter starter en kædereaktion:



$$\left.\begin{array}{l} Cl\bullet + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3\bullet \\ CH_3\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\bullet \end{array}\right\} \text{kædereaktion}$$

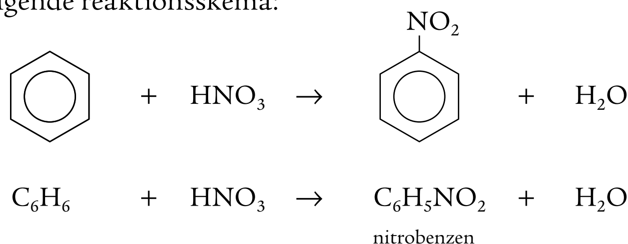
Reaktionen kan også sættes i gang ved opvarmning. Ved højere temperatur er nogle af molekylsammenstødene voldsomme nok til at slå et dichlormolekyle i stykker. Bemærk, at radikalet methyl optræder som ustabilt mellemprodukt.

Det gælder generelt, at et H-atom kan udskiftes med et chloratom eller et bromatom, fx:



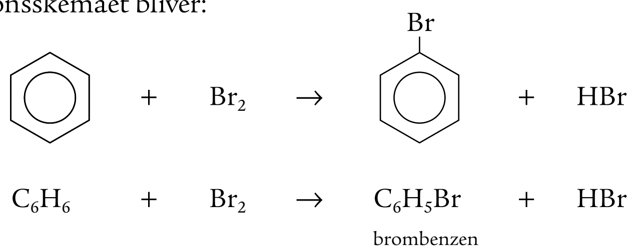
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$C_7H_{16} + Br_2 \rightarrow C_7H_{15}Br + HBr$$

Aromatiske stoffer kan deltage i nogle specielle substitutionsreaktioner, som kaldes *aromatiske substitutionsreaktioner*. Som eksempler omtales *bromering* og *nitrering*. Nitreringen af benzen forløber efter følgende reaktionsskema:



Ved nitreringen udskiftes et H-atom med atomgruppen NO_2, som kaldes en nitrogruppe. Nitreringen af benzen gennemføres med en blanding af konc. salpetersyre og konc. svovlsyre.

Man kan bromere benzen ved forsigtigt at tilsætte *rent* dibrom til en blanding af tør (dvs. helt vandfri) benzen og jernpulver. Reaktionsskemaet bliver:



Ved reaktion mellem jern og dibrom dannes der lidt $FeBr_3$, der fungerer som katalysator for reaktionen mellem dibrom og benzen.

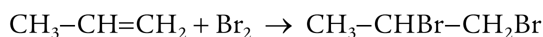
Dichlor reagerer på samme måde som dibrom med aromatiske carbonhydrider.

Additionsreaktion

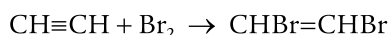
Additionsreaktioner er karakteristiske reaktioner for alkener og alkyner.

> Ved en additionsreaktion *lægges* der noget *til* et organisk stof under sprængning af den ene af bindingerne i en dobbeltbinding (eller en tripelbinding).

Eksempler på additionsreaktioner:



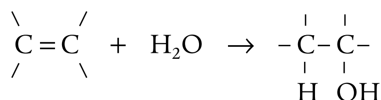
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br$$



$$CH{\equiv}CH + Br_2 \rightarrow CHBr{=}CHBr$$

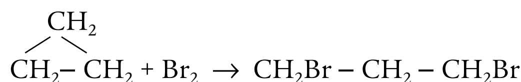
Man kan lave disse reaktioner ved at lede alkenen eller alkynen til en opløsning af dibrom. Hvis der anvendes overskud af alkenen eller alkynen, mister opløsningen helt sin orange farve af dibrom.

Stoffer, der kan deltage i additionsreaktioner, kaldes *umættede*. Ud over Br_2 kan der adderes fx Cl_2, H_2, HCl og H_2O. Vandmolekylet adderes som H–OH:



Denne reaktion sker ikke af sig selv, blot man bringer alkenen og vand i kontakt med hinanden, da reaktionen har en høj aktiveringsenergi. Additionen af vand gennemføres under specielle forsøgsomstændigheder. Fx fremstiller man ethanol ved at addere vanddamp til ethen ved højt tryk, ca. 100 bar, og høj temperatur, ca. 300 °C. Der anvendes en katalysator for at få processen til at forløbe.

Stoffer, der indeholder treleddede ringe, kan deltage i en slags additionsreaktion, hvor der sker en ringåbning:



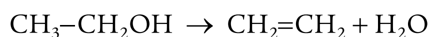
På grund af bindingsvinklerne på kun 60° er der *ringspænding* i den treleddede ring, og derfor forløber reaktionen.

Eliminationsreaktion

En *eliminationsreaktion* kan siges at være det modsatte af en additionsreaktion:

> Ved en eliminationsreaktion *fraspaltes* der et mindre molekyle fra et organisk stof under dannelse af en dobbeltbinding (eller en tripelbinding).

Vi nøjes med et enkelt eksempel. Det er laboratoriefremstillingen af ethen ved elimination af vand fra ethanol:



$$CH_3{-}CH_2OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Reaktionen kan gennemføres ved opvarmning af en blanding af ethanol og konc. svovlsyre til ca. 170 °C.

OPGAVE

88. Ved reaktionen mellem methan og dichlor dannes lidt ethan. Hvordan kan det forklares?

89. Skriv reaktionsskema for følgende reaktioner:

a) Addition af dichlor til but-1-en
b) Addition af dihydrogen til 2-methylbut-1-en
c) Addition af vand til ethen
d) Addition af hydrogenchlorid til ethen
e) Addition af dibrom til cyclohexen
f) Elimination af hydrogenchlorid fra 2-chlorpropan
g) Elimination af hydrogenchlorid fra chlorcyclohexan.

90. Chlorethen (vinylchlorid) fremstilles af ethen i en totrinsproces. Først adderes dichlor, hvorefter der fraspaltes hydrogenchlorid. Skriv reaktionsskemaer for de to processer.

91. Et bedøvelsesmiddel, som kaldes halotan, har det systematiske navn 2-brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan. Tegn strukturformlen for stoffet.

Oversigt over carbonhydridernes egenskaber

Navn	Kogepunkt
Methan	−162 °C
Ethan	−89 °C
Propan	−42 °C
Butan	−1 °C
Pentan	36 °C
Hexan	69 °C
Heptan	98 °C
Octan	126 °C
Nonan	151 °C
Decan	174 °C
Undecan	196 °C
Dodecan	216 °C

Tabel 15. Kogepunkter for de første 12 uforgrenede alkaner.

Alle carbonhydriderne er upolære stoffer. Carbonhydridernes *fysiske* egenskaber er desuden:

- Molekylerne holdes sammen af londonbindinger.
- Carbonhydriderne har lave kogepunkter sammenlignet med andre stoffer med tilsvarende molekylstørrelse.
- Kogepunktet stiger med stigende kædelængde for uforgrenede alkaner.
- Som regel falder kogepunktet med stigende forgrening for isomere alkaner.
- Kogepunkter for alkener og alkyner svarer nogenlunde til kogepunktet for en alkan med samme molekylstørrelse.
- Carbonhydriderne indeholder kun hydrofobe grupper og er derfor opløselige i upolære opløsningsmidler og så godt som uopløselige i vand.
- Indføres elektronegative atomer eller atomgrupper i carbonhydriderne, så der dannes et polært molekyle, stiger kogepunktet, da molekylerne ud over londonbindinger også vil holdes sammen af stærkere dipol-dipolbindinger.

Alle carbonhydrider kan brænde (så godt som alle organiske stoffer er brændbare). Carbonhydriderne har desuden følgende *kemiske* egenskaber:

- *Alkaner* kan reagere i substitutionsreaktioner med dichlor og dibrom ved opvarmning eller bestråling. Bortset derfra er alkanerne ret *reaktionstræge*.
- *Alkener* og *alkyner* kan deltage i additionsreaktioner; alkenerne og alkynerne må derfor karakteriseres som *reaktionsvillige* stoffer.
- *Cycloalkaner* minder om alkanerne. En undtagelse er cyclopropan, som er ret reaktionsvillig på grund af ringspændingen.
- *Cycloalkener* reagerer som alkener.
- *Aromatiske carbonhydrider* må karakteriseres som temmelig reaktionstræge stoffer. De deltager normalt ikke i additionsreaktioner. Derimod kan de bringes til at reagere i særlige aromatiske substitutionsreaktioner. De er tilbøjelige til at brænde med stærkt sodende flamme.

Polymerisation af alkener

Alkenerne spiller en stor rolle i den kemiske industri. Man fremstiller alkener ved *cracking* af alkaner fra råolie (eller naturgas). Ved processen spaltes større molekyler til mindre, fx:

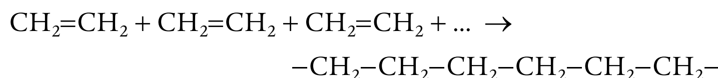


$$C_{16}H_{34} \rightarrow C_6H_{14} + C_5H_{10} + C_3H_6 + C_2H_4$$

En cracking gennemføres ved høj temperatur med anvendelse af katalysator. Bemærk, at tre af de fire dannede molekyler i reaktionsskemaet ovenfor er alkener. Crackingen kan ske på flere forskellige måder, så man får en kompliceret reaktionsblanding. Man kan dog i nogen grad styre forløbet af processen ved valg af temperatur og katalysator.

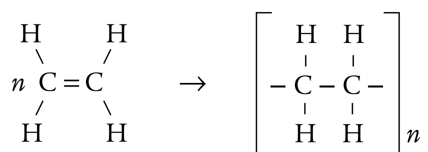
Der fremstilles store mængder ethen og propen ved cracking. Ethen er nr. et, og propen er nr. to på »top-10« for produktionen af organiske stoffer i den kemiske industri både i Europa og i USA (2007). Vi skal nu se, hvordan alkenerne anvendes til fremstilling af plastic.

Ved en *polymerisation* bindes mange små molekyler sammen til et stort molekyle, som kaldes en *polymer*, fx:



$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \ldots \rightarrow -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$$

Det stof, man polymeriserer, kaldes en *monomer*. Ved reaktionen polymeriseres monomeren ethen til en kædeformet polymer, som kaldes polyethen. Reaktionsskemaet kan også skrives:



Denne type reaktion kaldes for en *additionspolymerisation*.

Kæden er meget lang, den indeholder måske 5000 carbonatomer. Kemisk set er polyethen en alkan. Polyethen kan brænde, men er ellers meget lidt reaktionsdygtig. Polyethen anvendes bl.a. til plasticposer. Flere anvendelser er nævnt i tabel 15 på næste side.

Det årlige forbrug af plastic i Danmark er mere end 100 kg pr. person. Plasticforbruget domineres af de fire plastictyper, som er beskrevet i tabel 15. Forbruget af polyethen udgør godt en fjerdedel af det samlede plasticforbrug.

Tabel 16. De fire mest benyttede plastictyper i Danmark.



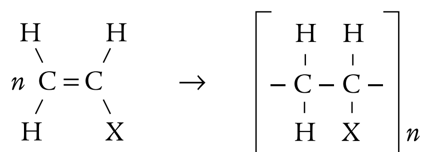






Monomer	Polymer	Anvendelse
$\mathrm{H_2C{=}CH_2}$ ethen (ethylen)	$\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\right]_n$ polyethen, PE (polyethylen)	Plasticposer, sække, folie, belægning på mælkekartoner, gasrør (naturgasnettet), flasker, baljer, spande, dunke m.m.
$\mathrm{H_2C{=}CH(CH_3)}$ propen (propylen)	$\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(CH_3)}-\right]_n$ polypropen, PP (polypropylen)	Bægre, madkasser, tandbørster, batterikasser, éngangsbleer, gulvtæpper, tovværk, snor m.m.
$\mathrm{H_2C{=}CHCl}$ chlorethen (vinylchlorid)	$\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CHCl}-\right]_n$ polyvinyl-chlorid, PVC	Vandrør, kloakrør, tagrender, tag-plader, vinduesprofiler, gulvbelægning, plasticslanger, regnfrakker, flasker, folie m.m.
$\mathrm{H_2C{=}CH(C_6H_5)}$ phenylethen (styren)	$\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(C_6H_5)}-\right]_n$ polystyren, PS	Engangsservice, bl.a. »kaffebægre«. I opskummet form (»flamingo«) som støddæmpende emballage og varmeisolationsmateriale.

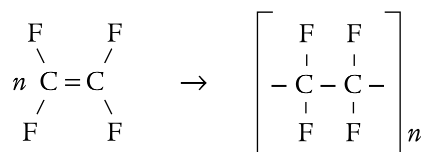
Fremstillingen af de fire plastictyper i tabel 16 kan beskrives ved følgende reaktionsskema:



Hvis X er et hydrogenatom, får man polyethen. Dersom X er en methylgruppe, et chloratom eller en phenylgruppe, får man henholdsvis polypropen, polyvinylchlorid (PVC) og polystyren. Det er muligt under polymerisationen nogenlunde at regulere, om X'et bliver placeret på hvert andet C-atom, eller om X'et placeres i til-

fældig rækkefølge. Egenskaberne for den færdige polymer afhænger af X'ets mere eller mindre regelmæssige placering.

Hvis samtlige hydrogenatomer i ethen tænkes udskiftet med fluoratomer, har man tetrafluorethen. Polymerisationen af dette stof giver polymeren poly(tetrafluorethen) med handelsnavnet Teflon®:

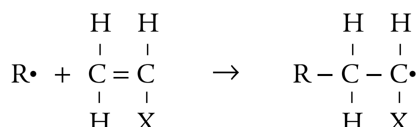


Et materiale fremstillet af Teflon® har en meget glat overflade. Ud over at finde anvendelse som belægning på stegepander benyttes det i vandhaner, gearkasser og andre produkter, hvor materialer skal kunne gnide mod hinanden med så lav friktion som muligt.

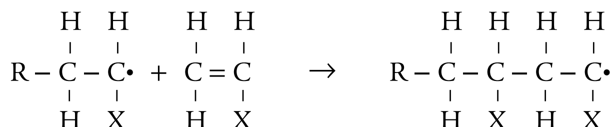
Man kan starte en additionspolymerisation med en såkaldt *initiator* (igangsætter). Initiatoren kan være et stof, som spaltes til to radikaler ved ophedning. Vi kan blot skrive radikaldannelsen således:



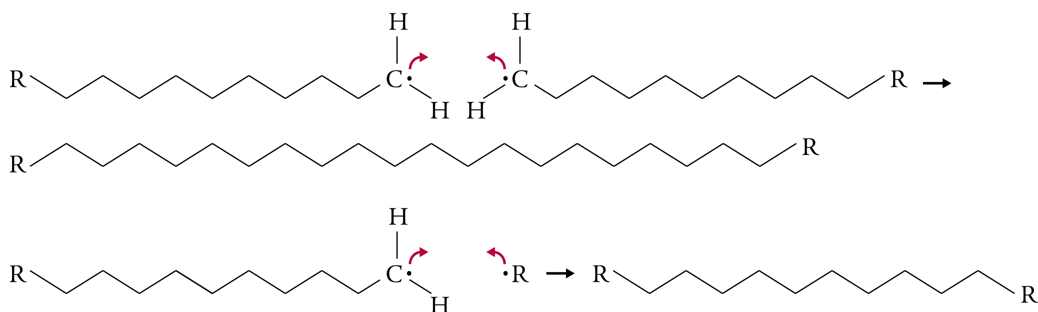
Bindingen mellem de to R-grupper går midtover, dvs. de to bindingselektroner fordeles med en til hver side, så der dannes to radikaler. Derefter kan der ske en reaktion mellem radikalet og et molekyle af monomeren:



Det nye radikal kan reagere med endnu et molekyle monomer:



På denne måde kan kæden vokse og vokse. Det fortsætter, indtil to radikaler reagerer med hinanden:



I det første reaktionsskema reagerer to polymerradikaler med hinanden. I det andet tilfælde reagerer et initiatorradikal med et polymerradikal. Afslutningen af en kædereaktion kaldes for en *terminering*.

Den gennemgåede polymerisationsmetode, som kaldes en *radikalpolymerisation*, er kun en blandt flere metoder til plasticfremstilling. I Danmark er der en betydelig plasticindustri. Det er en plasticforarbejdende industri, idet selve plasticfremstillingen (polymerisationen) sker i udlandet.

Hvis man polymeriserer chlorethen (vinylchlorid), får man dannet polyvinylchlorid, PVC. I dette tilfælde er X i formlerne ovenfor et chloratom. Det ret store, elektronegative chloratom bevirker, at PVC er et stift materiale, da kæderne ikke så nemt kan forskydes i forhold til hinanden.

PVC blødgøres ved tilsætning af store mængder af forskellige upolære blødgøringsmidler. Desværre har disse blødgøringsmidler vist sig at have nogle uheldige bivirkninger, idet de bl.a. mistænkes for at have hormonforstyrrende virkninger. Blødgøringsmidlerne er ikke bundet særlig fast til den polymer, de er tilsat, og de vil langsomt vandre (migrere) ud til overfladen af polymeren. Helt friskfremstillet PVC lugter blandt andet af blødgøringsmidlerne, hvad man fx kender fra nye biler. Når blødgøringsmidlerne er på overfladen af polymeren, kan de afgives til det omgivende miljø eller fx optages i kroppen på børn, som sutter på polymeren. De upolære blødgøringsmidler kan vandre over i upolære stoffer, fx fedtholdige levnedsmidler, som kommer i kontakt med den blødgjorte PVC. Derfor er PVC ikke egnet som emballage for fedtholdige levnedsmidler, i stedet benyttes i dag blandt andet polyethen (PE) som husholdningsfilm (figur 68).

I modsætning til hvad man måske skulle tro, er polymerer ikke altid særlig holdbare stoffer, og mange af dem vil efter relativt kort

STØRRELSE
Længde: 60 m
Bredde: 29 cm
Tykkelse: 0,009 mm



MATERIALE
Polyethylen (PE).
Husholdningsfilmen kan anvendes til alle slags madvarer. Filmen giver god beskyttelse mod udtørring. Filmen er ikke egnet som fryseemballage eller til mikrobølgeovn.

KVALITETSSIKRET AF COOP TRADING A/S
FREMSTILLET I DANMARK FOR COOP TRADING A/S · DK-2620 ALBERTSLUND

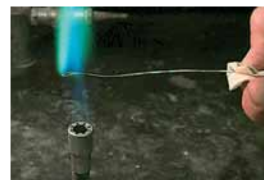
Figur 68. Deklaration for husholdningsfilm af polyethen. Før i tiden benyttedes plasticfolie af PVC, som har bedre klæbeevne end polyethen, men som indeholder fedtopløselige og sundhedsskadelige blødgøringsmidler.

tid vise synlige tegn på en begyndende nedbrydning i form af fx revnedannelse eller en klæbrig overflade.

Der dannes HCl ved forbrænding af PVC. Hvis man afbrænder PVC i en gasflamme (i stinkskab) og holder et stykke fugtet universalindikatorpapir ind i røgen, ser man en stærkt sur reaktion på indikatorpapiret.

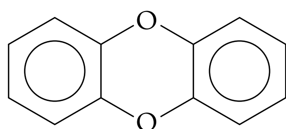
På større forbrændingsanlæg renser man røgen for HCl, så afbrændingen af PVC-affald giver kun et lille bidrag til forsuringen.

En anden metode til test af plastic for indhold af PVC er *Beilsteins test*. En kobbertråd glødes i en gasflamme, indtil flammen ikke længere farves grøn. Tråden påføres lidt af plasticmaterialet og stikkes igen ind i gasflammen. Hvis flammen herved farves grøn, viser det tilstedeværelsen af halogen i den undersøgte plastic, idet der dannes Cu(II)halogenid, der fordamper og farver flammen grøn. Testen viser positiv reaktion for andre halogener end chlor, men da det oftest er chlor, som findes i plastic, kan man i praksis sige, at en positiv test vidner om PVC-indhold. Ved begge metoder kan man således undersøge, om det lokale supermarked bruger PVC-folie til indpakning af fx hakket kød, eller om haveslangen er lavet af PVC.

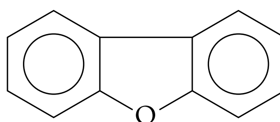


Figur 69. Beilsteins test: Hvis man ser en grøn flammefarve, når lidt plastic på en kobbertråd opvarmes i en gasflamme, er der påvist halogen.

Globalt set udgør forbruget af PVC ca. 12 % af det samlede plasticforbrug. Man forsøger at begrænse brugen af PVC. Det gør man primært, fordi der kan dannes små mængder »dioxin« ved forbrænding af PVC-affald. »Dioxin« bruges som fællesbetegnelse for nogle meget giftige chlorforbindelser, der er afledt af følgende to stoffer:

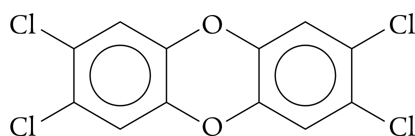


dibenzo-*p*-dioxin



dibenzofuran

Som eksempel kan vi tage »Seveso-dioxin«, som er en tetrachlorforbindelse afledt af dibenzo-*p*-dioxin:



2,3,7,8–tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (»Seveso-dioxin«)

Seveso-dioxin er den farligste af dioxinerne. Stoffet blev dannet ved et uheld på en kemisk fabrik i den norditalienske by Seveso i 1976. Senere er man blevet klar over, at der dannes dioxiner ved forbrænding af chlorforbindelser.

OPGAVE

92. Skriv en elektronprikformel for $CH_2{=}CHX$ (X kan fx være et Cl-atom).
Hvad sker der med elektronerne, når $CH_2{=}CHX$ og R• bindes sammen?

93. Ved fuldstændig forbrænding af PVC dannes CO_2, H_2O og HCl.

a) Skriv reaktionsskema for forbrændingen, idet formlen for PVC blot skrives C_2H_3Cl (denne formel angiver grundstofsammensætningen).
b) Beregn massen af HCl, som dannes ved forbrænding af 1,00 kg PVC.

Danmarks areal er 43 000 km², og der falder årligt 700 mm regn. Af disse tal får man, at der årligt falder $3{,}0 \cdot 10^{10}$ m³ regn i Danmark. På de danske forbrændingsanlæg afbrændes der skønsmæssigt 20 000 ton PVC pr. år.

c) Beregn massen af den mængde HCl, som dannes ved forbrænding af 20 000 ton PVC.
d) Antag, at denne mængde HCl opløses i $3{,}0 \cdot 10^{10}$ m³ rent vand, og beregn opløsningens pH-værdi.
e) Kommentér den beregnede pH-værdi. Diskutér forudsætningerne for beregningen. Skal man forvente, at dansk regnvand har den beregnede pH-værdi?

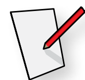
Man kan undgå dette bidrag til forsuringen af regnvandet ved at rense røgen fra forbrændingsanlæg. Røgrensningen kan man gennemføre ved at bringe røgen i kontakt med calciumoxid.

f) Skriv reaktionsskemaet for reaktionen mellem hydrogenchlorid og calciumoxid.
g) Ved deponering af affaldet fra røgrensningen omdannes $CaCl_2$ før eller siden til $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Vis, at man ved forbrænding af 1,00 kg PVC ender med 1,75 kg affald i form af $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Opsamling

Test din viden om organisk kemi og carbonhydrider. Ved du, hvad begreberne betyder?

carbonhydrid	alifatisk	aromatisk
intermolekylære bindinger	dipol-dipolbinding	londonbinding
forbrændingsreaktion	elementaranalyse	empirisk formel
substitutionsreaktion	radikaldannelse	kædereaktion
additionsreaktion	eliminationsreaktion	polymerisation



Notatark B4a

Du skal nu være i stand til:

1. at tegne strukturformler for eksempler på alifatiske, cycliske og aromatiske carbonhydrider og at navngive de tegnede eksempler;
2. at forklare, hvad forskellen er på kovalente bindinger og intermolekylære bindinger;
3. at beskrive dannelsen af dipol-dipolbindinger og londonbindinger;
4. at forklare, hvorledes intermolekylære bindinger har indflydelse på stoffers kogepunkt;
5. at forklare forskellen på fuldstændig og ufuldstændig forbrændingsreaktion samt at opskrive eksempler på reaktionsskemaer for begge typer;
6. at gøre rede for, hvorledes man udfører en elementaranalyse på et kemisk stof, og hvorledes man ud fra elementaranalysens resultater kan beregne den empiriske formel for det pågældende stof;
7. at opskrive reaktionsskemaer med strukturformler for hver af følgende reaktionstyper: substitutionsreaktion, additionsreaktion og eliminationsreaktion;
8. at forklare reaktionsmekanismen for en substitutionsreaktion, som forløber via radikaldannelse og kædereaktion;
9. at give et eksempel på, hvorledes en additionspolymerisation kan forløbe via radikaldannelse efterfulgt af kædereaktion, samt vise, hvordan kædereaktionen kan afsluttes;
10. at give eksempler på forskellige plastictypers opbygning og anvendelsesområde.



Notatark B4b

5 Karakteristiske grupper og stofklasser i den organiske kemi

Krydderier er planteprodukter. En række organiske stoffer bidrager til krydderiernes farve, duft og smag, der indbyder til at bruge dem i madlavningen. Mange krydderiers aktive indholdsstoffer er mere eller mindre giftige, og visse vides at fungere som forsvar mod bakterier og svampe. Denne 'konserverende' egenskab har formodentlig også været en af grundene til, at man oprindeligt begyndte at tilsætte maden krydderier.

Karakteristiske grupper og stofklasser i den organiske kemi

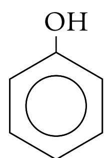
Inden for den organiske kemi bruger man begrebet *karakteristisk gruppe*. En karakteristisk gruppe er en bestemt sammensætning af atomer i et organisk molekyle. Mange af de reaktioner, som molekylet indgår i, vil netop finde sted ved den karakteristiske gruppe. En stor del af molekylerne vil desuden indeholde flere forskellige karakteristiske grupper. Man kan undertiden se nogle af de karakteristiske grupper omtalt som *funktionelle grupper*.

Hver karakteristisk gruppe definerer en bestemt stofklasse. Fælles for de kemiske forbindelser i en given stofklasse er, at de reagerer på nogenlunde samme måde. I dette kapitel vil forskellige karakteristiske grupper og tilhørende stofklasser blive gennemgået.

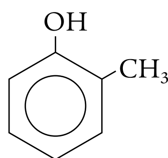
Hydroxyforbindelser: alkoholer og phenoler

Hvis man skriver formlen for et carbonhydrid og derefter udskifter et af H-atomerne med en OH-gruppe (en hydroxygruppe), får man formlen for en *hydroxyforbindelse*. Der er to typer hydroxyforbindelser, nemlig *phenoler* og *alkoholer*.

I en phenol er den karakteristiske gruppe, OH-gruppen, bundet til et C-atom, som sidder i en aromatisk ring, fx:

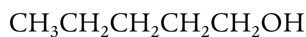


phenol

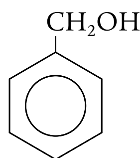


2-methylphenol

I en alkohol er OH-gruppen bundet til et alifatisk C-atom, fx:



pentan-1-ol



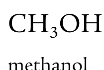
benzylalkohol

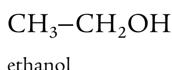
OPGAVE

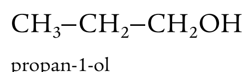
94. På forrige side er der anført strukturformler for fire hydroxyforbindelser. Angiv stoffernes molekylformler.

Alkoholers opbygning og navngivning

Indførelsen af en OH-gruppe i et carbonhydrid markeres ved tilføjelse af suffikset (endelsen) -ol til carbonhydridets navn. Man får derved samme endelse som i ordet alkoh*ol*. De simpleste alkoholer er:





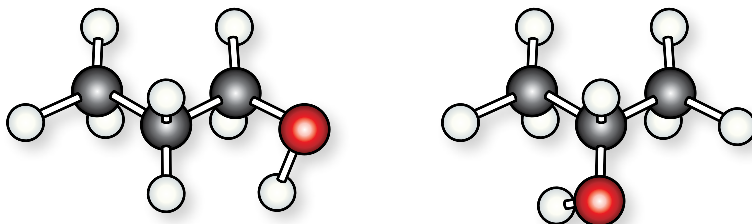




Om nødvendigt må man nummerere carbonatomerne og angive nummeret på det carbonatom, som OH-gruppen er bundet til. Man skal nummerere carbonatomerne fra den ende, der giver lavest muligt nummer til det carbonatom, som OH-gruppen er bundet til. I navnet skal nummeret for OH-gruppens placering anbringes lige før suffikset -ol.

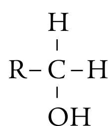
Undertiden kaldes de fire alkoholer henholdsvis methylalkohol, ethylalkohol, propylalkohol og isopropylalkohol.

Methanol kaldes også træsprit, mens ethanol blot kaldes sprit eller alkohol. Molekylmodeller af propan-1-ol og propan-2-ol ses på figur 70.

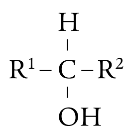


Figur 70. Modeller af propan-1-ol (en primær alkohol) og propan-2-ol (en sekundær alkohol).

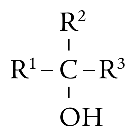
Man skelner mellem *primære, sekundære* og *tertiære* alkoholer. De tre typer alkoholer har følgende generelle formler:



primær alkohol



sekundær alkohol



tertiær alkohol

Her betegner bogstavet R et radikal. R kan fx være en methylgruppe, en ethylgruppe, en phenylgruppe osv. R^1 og R^2 for den sekundære alkohol angiver to radikaler, der kan være ens eller forskellige. Tilsvarende gælder R^1, R^2 og R^3 i formlen for en tertiær alkohol.

I en primær alkohol sidder OH-gruppen på et endestillet C-atom, og en primær alkohol indeholder atomgruppen CH_2OH. En sekundær alkohol indeholder atomgruppen CHOH, og C-atomet sidder inde i en kæde. En tertiær alkohol indeholder atomgruppen COH, og C-atomet sidder inde i en kæde ved et forgreningspunkt.

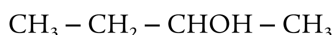
Ethanol og propan-1-ol er primære alkoholer, mens propan-2-ol er sekundær. Hvis man i den generelle formel for en primær alkohol lader R betegne et H-atom, får man formlen for methanol. Methanol regnes som en primær alkohol.

I de generelle formler for sekundære og tertiære alkoholer må R^1, R^2 og R^3 naturligvis *ikke* erstattes af H-atomer!

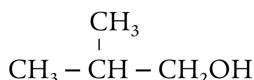
Der er fire alkoholer med sammensætningen C_4H_9OH:



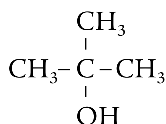
butan-1-ol (primær)



butan-2-ol (sekundær)

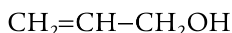


2-methylpropan-1-ol (primær)



2-methylpropan-2-ol (tertiær)

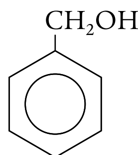
Da forbindelser, som indeholder en OH-gruppe bundet til et dobbeltbundet C-atom, normalt er ustabile, bliver den simpleste *umættede alkohol*:



prop-2-en-1-ol

Navnet på alkoholen bliver prop-2-en-1-ol. Ved navngivningen tildeles OH-gruppen højere prioritet end placeringen af dobbeltbindingen, derfor er C-atomet med OH-gruppen nr 1.

Den simpleste *aromatiske alkohol* bliver:

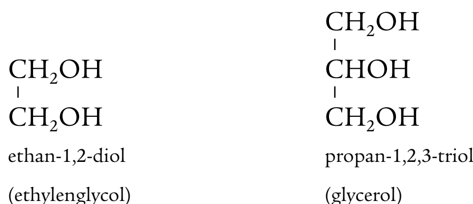


skrives også $C_6H_5CH_2OH$

benzylalkohol

Navnet benzylalkohol er sammensat af et radikalnavn (benzyl) og en »funktion« (alkohol). Et andet navn er phenylmethanol, men dette benyttes sjældent.

En *diol* indeholder *to* OH-grupper og en *triol tre* OH-grupper osv. I disse alkoholer sidder OH-grupperne på forskellige C-atomer, idet forbindelser med to OH-grupper på samme C-atom normalt er ustabile. Den simpleste diol og den simpleste triol bliver:



OPGAVE

95. Ethan-1,2-diol indeholder to OH-grupper, og propan-1,2,3-triol indeholder tre. Angiv for hver alkoholgruppe, om gruppen er primær, sekundær eller tertiær.

96. Tegn strukturformler for og navngiv de otte isomere alkoholer med sammensætningen $C_5H_{11}OH$ (navnet skal dannes på basis af den længste kæde, som indeholder OH-gruppen). Angiv for hver enkelt af alkoholerne, om der er tale om en primær, sekundær eller tertiær alkohol.

97. Tegn strukturformler for følgende alkoholer:
a) 2-methylpentan-3-ol b) cyclohexanol c) 2-chlorethanol.

98. Sødemidlet sorbitol (bruges bl.a. i »Sorbits«) er en hexaol, nemlig hexan-1,2,3,4,5,6-hexaol. Tegn strukturformlen.

99. En »myggeolie« indeholder bl.a. 2-ethylhexan-1,3-diol. Tegn strukturformlen for dette stof, og kommentér navngivningen (navnet er korrekt).

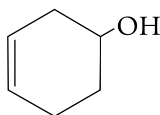


Figur 71. Sukkerfrit tyggegummi er ofte sødet med sorbitol.

100.

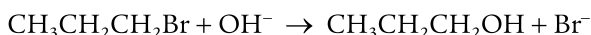
a) Tegn strukturformlen for 4-methylpent-4-en-2-ol.

b) Angiv det systematiske navn for:



Fremstilling og anvendelse af alkoholer

Man kan fremstille alkoholer ved reaktion mellem en bromforbindelse og hydroxid. Fx kan man med 1-brompropan og NaOH som udgangsstoffer fremstille propan-1-ol:



$$CH_3CH_2CH_2Br + OH^- \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + Br^-$$

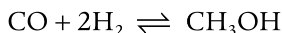
Det er en substitutionsreaktion, hvor bromatomet udskiftes med en OH-gruppe. På tilsvarende måde kan man udskifte et chloratom eller et iodatom med en OH-gruppe. Reaktionsmekanismen for reaktionen mellem iodmethan og OH^- er gennemgået side 18-19.

Som antydet side 132 kan man fremstille alkoholer ved addition af vand til alkener, fx:



$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

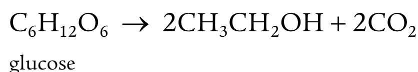
Methanol og ethanol er de to vigtigste alkoholer. Man bruger en speciel fremstillingsmetode for methanol:



$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

Reaktionen gennemføres ved fx 250 °C og 100 bar med en katalysator. Blandingen af CO og H_2 kan fremstilles af naturgas, jævnfør side 287. Methanol anvendes som opløsningsmiddel og som udgangsstof ved fremstilling af mange andre stoffer, først og fremmest methanal (se opgave 113 side 163).

Methanol (træsprit) er et giftigt stof. Man kan blive blind af at drikke methanol, og i større doser er stoffet dræbende. Ethanol fremstilles af visse carbohydrater (kulhydrater) ved gæring. Med glucose (druesukker) som udgangsstof bliver reaktionsskemaet:



$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

Vin indeholder i gennemsnit ca. 12 volumen% ethanol, men en del vine kommer dog op på 14-15 volumen% ethanol. Ethanolindholdet kan ikke komme ret meget højere end ca. 15 volumen% ved en gæring, idet gærsvampene ikke kan tåle et højere ethanolindhold. Spiritus som fx snaps, whisky og cognac indeholder ca. 40 volumen% ethanol: Disse drikkevarer fremstilles ved gæring med efterfølgende destillation.

Indtagelse af ethanol (alkohol) omtales nærmere i *Basiskemi A*. Ethanol til drikkebrug fremstilles udelukkende ved gæring, mens en del af den ethanol, som anvendes til andre formål, fremstilles ved addition af vand til ethen.

Ethanol anvendes i den kemiske industri som udgangsstof ved fremstilling af andre organiske stoffer. Desuden anvendes ethanol industrielt som opløsningsmiddel og som rensemiddel i husholdningen (»husholdningssprit«). Man udnytter, at ethanol er et glimrende opløsningsmiddel for både polære og upolære stoffer. Desuden bruges ethanol som desinfektionsmiddel, fx på sygehuse.

I nogle lande, fx Brasilien, bruges ethanol i vid udstrækning som brændstof for biler. Op til 90 % af alle nye biler i Brasilien er konstrueret til at kunne køre på bioethanol, som man fremstiller af sukker. I Danmark tilsættes små mængder af bioethanol til benzin. Denne bioethanol importeres fra Brasilien. Der forskes intenst i at kunne fremstille bioethanol ud fra restprodukter fra landbruget, fx halm, majs- og sukkerrørsstængler mv. i stedet for at anvende sukker til produktionen.



Figur 72. Glycerol kan i mindre mængder (<15 %) anvendes som fugtgivende middel i fx creme og lotion.

Ethan-1,2-diol (ethylenglycol) bruges til frostsikring af bilers kølervæske, og desuden anvendes stoffet ved fremstilling af polyestere, se side 169.

Propan-1,2,3-triol (glycerol) virker blødgørende på hud og læder og anvendes derfor som tilsætningsstof til kosmetik og skosværte. Propan-1,2,3-triol fremstilles af fedtstoffer, se side 237.

Alkoholers fysiske egenskaber

Fysiske egenskaber for en række alkoholer fremgår af tabel 17. Man ser på smelte- og kogepunkterne, at alkoholerne i tabellen er væsker ved stuetemperatur (propan-1,2,3-triol har *meget* svært ved at krystallisere).

Alkohol	Smeltepunkt	Kogepunkt	Opløselighed i vand (20 °C)
Methanol	−98 °C	65 °C	fuldstændigt blandbar
Ethanol	−117 °C	78 °C	fuldstændigt blandbar
Propan-1-ol	−126 °C	97 °C	fuldstændigt blandbar
Propan-2-ol	−90 °C	82 °C	fuldstændigt blandbar
Butan-1-ol	−90 °C	118 °C	7,4 g pr. 100 mL vand
Pentan-1-ol	−79 °C	138 °C	2,7 g pr. 100 mL vand
Ethan-1,2-diol	−13 °C	198 °C	fuldstændigt blandbar
Propan-1,2,3-triol	18 °C	290 °C	fuldstændigt blandbar

Tabel 17. Data for nogle alkoholer.

En alkohol har væsentligt højere kogepunkt end det carbonhydrid, som alkoholen er afledt af. Sammenlign tabel 17 med tabel 15 side 134. Fx er kogepunktet for ethanol (78 °C) meget højere end kogepunktet for ethan (−89 °C). Som vi tidligere har set, har molekylernes polaritet betydning for styrken af de intermolekylære bindinger. Alkoholernes OH-gruppe er polær, men det alene kan ikke forklare alkoholernes høje kogepunkter. Forklaringen ligger i nogle særlige intermolekylære bindinger, som kaldes hydrogenbindinger.

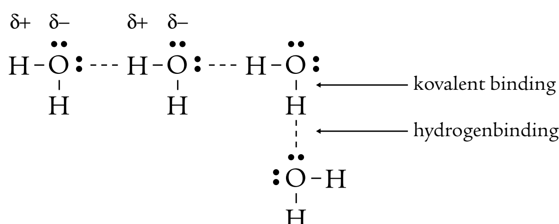
Hydrogenbindinger

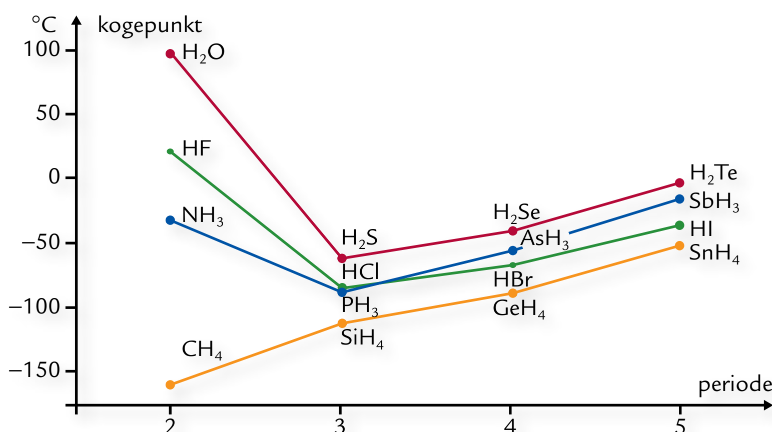
Hydrogenforbindelserne af grundstofferne i 6. hovedgruppe har følgende kogepunkter:

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Kogepunkt:	100 °C	−60 °C	−42 °C	−4 °C

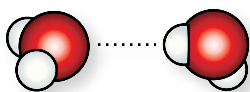
Sammenlignet med de tre andre stoffer har vand et ekstremt højt kogepunkt, jævnfør figur 73 på næste side.

Der må være særligt stærke intermolekylære bindinger mellem vandmolekyler. Disse særligt stærke intermolekylære bindinger kaldes *hydrogenbindinger*. De går fra det positive hydrogenatom i et vandmolekyle over til det ledige elektronpar på oxygenatomet i et nabomolekyle:





Figur 73. Kogepunkter for hydrogenforbindelserne af grundstofferne i gruppe 14 (IV) til 17 (VII).

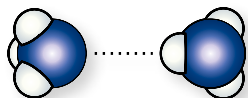


Figur 74. Hydrogenbinding mellem to vandmolekyler.

Hydrogenbindingen tegnes stiplet. Den er trods alt væsentligt svagere end den kovalente binding mellem H og O.

Figur 74 viser, hvordan to vandmolekyler er placeret i forhold til hinanden, når de er bundet sammen med en hydrogenbinding. Hydrogenbindingen er stærkest, når de tre atomer i strukturen ligger på en ret linje.

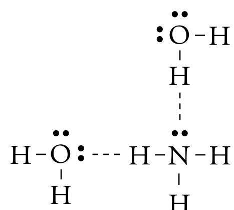
HF og NH_3 har også særligt høje kogepunkter, se figur 73. Også i disse to stoffer er der hydrogenbindinger mellem molekylerne:



Figur 75. Hydrogenbinding mellem to ammoniakmolekyler.



Ammoniakmolekylet burde naturligvis tegnes pyramideformet, jævnfør figur 75. Når ammoniak opløses i vand, dannes der hydrogenbindinger mellem ammoniakmolekyler og vandmolekyler:

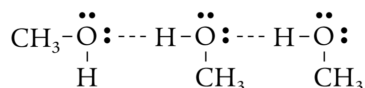


Det er stort set kun de meget små, elektronegative atomer N, O og F, som kan bindes sammen med hydrogenbindinger. H-atomet i fx en C–H-gruppe kan ikke deltage i en hydrogenbinding.

Det fremgår af gennemgangen ovenfor, at hydrogenbindingen er en særligt stærk form for binding mellem molekyler.

Hydrogenbindinger Fra H-atomet i H–O, H–N eller H–F til et O-, N- eller F-atom i et nabomolekyle

Alkoholernes relativt høje kogepunkt skyldes først og fremmest hydrogenbindinger mellem molekylerne. Som eksempel vises hydrogenbindinger mellem methanolmolekyler skematisk:



Som vi lærte i *Basiskemi C*, er OH-gruppen en hydrofil (vandelskende) gruppe. Det skyldes især, at OH-gruppen kan deltage i hydrogenbindinger med vandmolekyler. Alkoholerne med op til tre carbonatomer er fuldstændigt blandbare med vand. Man ser af tabel 17, at butan-1-ol og pentan-1-ol er noget opløselige i vand. Vandopløseligheden aftager i takt med, at den hydrofobe del af molekylet bliver større. Husk reglen om, at der skal ca. fire carbonatomer med hydrofobe grupper til at opveje virkningen af en hydrofil gruppe.

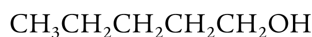
Alkoholer, der kun indeholder en enkelt OH-gruppe, er letopløselige i svagt polære eller upolære opløsningsmidler. Bemærk dog, at methanol *ikke* er blandbar med alkanerne. Det skyldes methanolmolekylets ret store polaritet.

OPGAVE

101. Propan-1,2,3-triol (glycerol) er en væske, der har stor viskositet (den er meget tyktflydende). Hvordan kan det forklares?

Alkoholers kemiske egenskaber

Vi ser på formlen for en tilfældig alkohol, fx pentan-1-ol:



$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

I dette molekyle er det OH-gruppen, der bestemmer molekylets »funktion«, dvs. dets kemiske egenskaber. De kemiske reaktioner sker fortrinsvis ved OH-gruppen og det carbonatom, som OH-gruppen er bundet til. Resten af molekylet svarer i opbygning til en alkan, så resten af molekylet er meget lidt reaktionsvilligt.

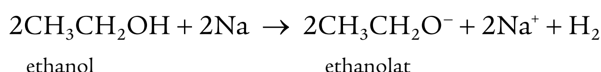
Alle alkoholer indeholder en OH-gruppe, og derfor har de en

række fælles kemiske egenskaber. Fx er der stort set ingen forskel på de kemiske egenskaber af pentan-1-ol og octan-1-ol.

Det er naturligvis en stor lettelse, at man ikke skal lære om de kemiske egenskaber for hver enkelt alkohol for sig. Man kan beskæftige sig med stofklassen alkoholer under et. Vi skal nu se på nogle reaktioner med alkoholer. Senere omtales anvendelsen af alkoholer til fremstilling af *ethere* (side 155) og *estere* (side 167).

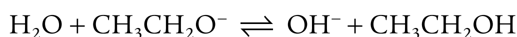
Alkoholers reaktion med natrium

Vi tager reaktionen mellem ethanol og natrium som eksempel:


$$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2O^- + 2Na^+ + H_2$$

Denne reaktion svarer til reaktionen mellem vand og natrium, men den er ikke nær så voldsom.

$CH_3CH_2O^-$-ionen er den korresponderende base til ethanol. Hvis man efter reaktionen med natrium tilsætter vand til opløsningen, omdannes $CH_3CH_2O^-$ så godt som fuldstændigt til ethanol:


$$H_2O + CH_3CH_2O^- \rightleftharpoons OH^- + CH_3CH_2OH$$

$CH_3CH_2O^-$-ionen er en lidt stærkere base end OH^--ionen. Det er det samme som at sige, at ethanol er en lidt svagere syre end vand.

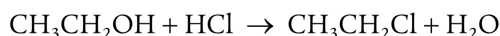
Det gælder generelt, at en alkohol kan omdannes til den tilsvarende alkoholat-ion ved reaktion med natrium (eller kalium).

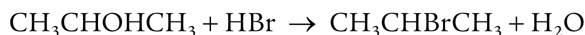
Navnet på de korresponderende baser til alkoholerne dannes ved tilføjelse af suffikset -at til alkoholnavnet, fx:



Substitutionsreaktioner med alkoholer

Alkoholer kan deltage i substitutionsreaktioner, fx:


$$CH_3CH_2OH + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O$$


$$CH_3CHOHCH_3 + HBr \rightarrow CH_3CHBrCH_3 + H_2O$$

I disse reaktioner udskiftes OH-gruppen med henholdsvis et chloratom eller et bromatom.

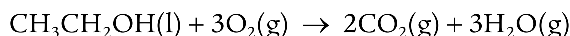
OPGAVE

102. Man kan fremstille 3-chlorpropan-1,2-diol ved reaktion mellem propan-1,2,3-triol og HCl. Skriv reaktionsskemaet.

103. Alkoholer kan også indgå i eliminationsreaktioner (jævnfør side 133). Tegn strukturformler for og navngiv de stoffer, som kan tænkes dannet ved elimination af et vandmolekyle fra 3-methylbutan-2-ol.

Oxidation af alkoholer

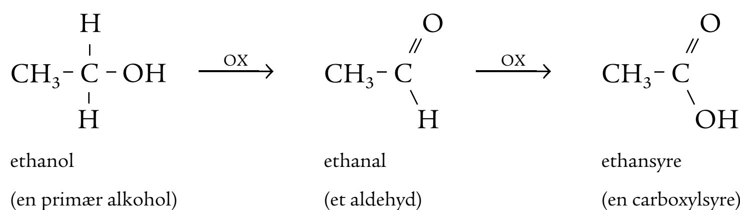
Alkoholer kan brænde. Vi ser på forbrændingen af ethanol:



$$CH_3CH_2OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

Denne reaktion kan betragtes som en fuldstændig *oxidation* af ethanol. Ved forbrændingen »ødelægges« molekylets opbygning, og der dannes CO_2 og H_2O.

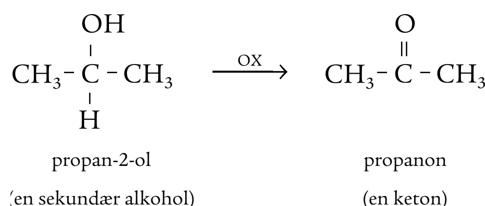
Det er imidlertid muligt at oxidere ethanol forsigtigt på en sådan måde, at molekylets carbonskelet bevares. Ved forsigtig oxidation af ethanol får man stoffet ethanal, som tilhører stofklassen *aldehyder*. Ethanal kan oxideres videre til ethansyre (eddikesyre), som tilhører stofklassen *carboxylsyrer*. Foreløbig skriver vi blot oxidationen symbolsk:



ethanol (en primær alkohol) — ethanal (et aldehyd) — ethansyre (en carboxylsyre)

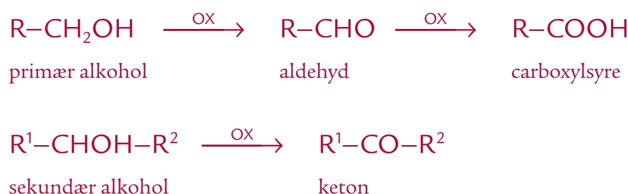
Formlerne viser den detaljerede opbygning ved det carbonatom, hvor oxidationen sker. Ethanals formel skrives normalt CH_3CHO, mens formlen for ethansyre (eddikesyre) skrives CH_3COOH.

Det er også muligt at oxidere en sekundær alkohol forsigtigt uden at sprænge carbonkæden:



Ved forsigtig oxidation af propan-2-ol dannes stoffet propanon (acetone), som tilhører stofklassen *ketoner*. Propanons formel skrives normalt CH_3COCH_3.

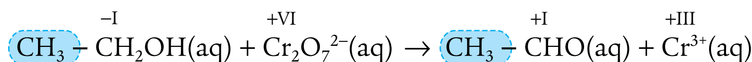
Det gælder generelt, at der sker følgende omdannelse af primære og sekundære alkoholer ved forsigtig oxidation:



Derimod kan tertiære alkoholer *ikke* oxideres af milde oxidationsmidler. Med kraftige oxidationsmidler kan tertiære alkoholer oxideres under sprængning af molekylets carbonskelet. Ved kraftig oxidation af primære og sekundære alkoholer sker der ligeledes en sprængning af carbonskelettet.

Vi skal nu se på, hvordan man kan gennemføre den forsigtige oxidation af primære og sekundære alkoholer. Oxidationsmidlet kan være kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) i sur opløsning. Chromatomerne i $Cr_2O_7^{2-}$ reduceres til Cr^{3+}.

Som eksempel kan vi tage oxidationen af ethanol til aldehydet ethanal. Først opskrives grundelementerne, og oxidationstallene for C og Cr beregnes:



$$CH_3-\overset{-I}{C}H_2OH(aq) + \overset{+VI}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) \rightarrow CH_3-\overset{+I}{C}HO(aq) + \overset{+III}{Cr^{3+}}(aq)$$

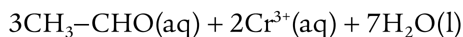
Ved beregning af oxidationstallet for C-atomet har vi sat summen af oxidationstallene til 0 i grupperne CH_2OH og CHO, dvs. vi har tilladt os at se bort fra methylgruppen, da der ikke sker nogen ændring af denne gruppe ved reaktionen.

Afstemningen af reaktionsskemaet sker efter den sædvanlige fremgangsmåde (se side 314):



$$3CH_3{-}CH_2OH(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow$$

orange



$$3CH_3{-}CHO(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$

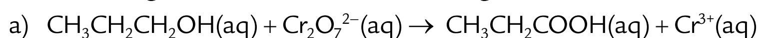
grøn

Ionernes farve er anført. Man kan anvende en fortyndet, sur opløsning af kaliumdichromat til at undersøge, om en alkohol kan oxideres under milde omstændigheder. Til et par mL opløsning i et reagensglas tildryppes lidt af alkoholen, hvorefter der opvarmes i vandbad. Farveskifte til grøn viser, at den pågældende alkohol kan oxideres.

Det er værd at bemærke, at man med særlige kemiske reaktioner kan *reducere* carboxylsyrer til aldehyder og videre reducere aldehyder til primære alkoholer. Tilsvarende kan man naturligvis reducere ketoner til sekundære alkoholer.

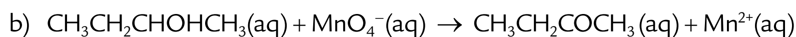
OPGAVE

104. Gør følgende reaktionsskemaer færdige:

a) 

$CH_3CH_2CH_2OH(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow CH_3CH_2COOH(aq) + Cr^{3+}(aq)$

(sur opløsning)

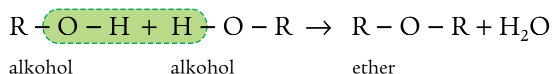
b) 

$CH_3CH_2CHOHCH_3(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow CH_3CH_2COCH_3(aq) + Mn^{2+}(aq)$

(sur opløsning)

Ethere

Formlen ROH er en generel formel for en alkohol. Ved fraspaltning af et vandmolekyle fra to alkoholmolekyler fremkommer en *ether*:



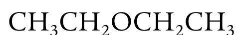
$$R{-}O{-}H + H{-}O{-}R \rightarrow R{-}O{-}R + H_2O$$

alkohol alkohol ether

Denne type reaktion kaldes en *kondensationsreaktion*:

En kondensation er en sammenbinding af to organiske molekyler under fraspaltning af et mindre molekyle (ofte et vandmolekyle).

Ved kondensation af to forskellige alkoholer får man en »blandet« ether, $R^1–O–R^2$. En ether indeholder atomrækkefølgen C–O–C. Eksempler på ethere:



$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

diethylether (ether)



$CH_3CH_2OCH_3$

ethylmethylether

Diethylether er den mest anvendte ether, og som regel kaldes den blot »ether«. Man bruger hyppigt konc. svovlsyre, når man skal fraspalte vand. Diethylether fremstilles ved opvarmning af en blanding af ethanol og konc. svovlsyre til ca. 140 °C:



$$2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

Ethere har ikke noget hydrogenatom, som kan deltage i hydrogenbindinger, og ethere har derfor lavere kogepunkter end alkoholer med tilsvarende molekylstørrelse. Diethylether er en lavtkogende væske (kogepunkt 34 °C). Stoffet er et glimrende opløsningsmiddel for svagt polære og upolære stoffer.

Diethylether er en meget brandfarlig væske, hvis dampe danner særdeles eksplosionsfarlige blandinger med luft. Ellers er stoffet kemisk set ret inaktivt.

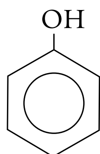
Af naturgas kan man fremstille methanol, som kan kondenseres til dimethylether (DME). Det er en gas, som overraskende har vist sig at kunne erstatte dieselolie som brændstof til køretøjer med dieselmotor (lastbiler, busser, varevogne m.fl.). Miljømæssigt er DME et bedre brændstof end dieselolie, idet DME giver en renere udstødningsgas uden sodpartikler og med et lavt indhold af NO.

OPGAVE

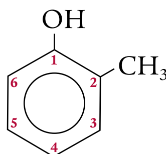
105. Methyltertiærbutylether (MTBE) bruges til at hæve benzins oktantal. MTBE kan tænkes dannet ved kondensation af et molekyle methanol og et molekyle 2-methylpropan-2-ol. Tegn strukturformlen for MTBE.
I praksis fremstilles MTBE ved addition af methanol til methylpropen. Skriv et reaktionsskema for denne reaktion.

Phenoler

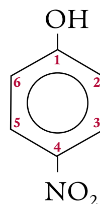
En phenol indeholder en hydroxygruppe bundet direkte til en aromatisk ring. Eksempler på phenoler:



phenol



2-methylphenol

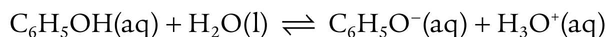


4-nitrophenol

Navnet phenol er både knyttet til stofklassen og til det simpleste medlem af stofklassen, nemlig C_6H_5OH.

Bemærk nummereringen af C-atomerne rundt i benzenringen ved navngivning af »substituerede« phenoler. C-atomerne i benzenringen nummereres, så C-atomet med OH-gruppen får lavest muligt nummer.

Phenol er et farveløst, fast stof med smeltepunktet 41 °C. Phenol sublimerer let, og selv ved lav temperatur kan man fornemme phenols karakteristisk, lidt tjæreagtige lugt. Phenol er noget opløselig i vand. Opløsningen er svagt sur:



$$C_6H_5OH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Den dannede ion kaldes phenolat. pK_s for phenol er 10. Det betyder, at phenol er en meget svag syre, men stoffet er trods alt en betydeligt stærkere syre end både vand og alkoholer.

Phenol er et meget giftigt stof. Det anvendes i den kemiske industri i ret store mængder, blandt andet til fremstilling af plast.

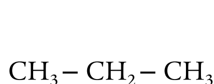
OPGAVE

106. I ethylbenzen udskiftes et H-atom med en OH-gruppe. Tegn strukturformler for de stoffer, som det kan føre til, og angiv under hver formel, om det pågældende stof er en alkohol eller en phenol.

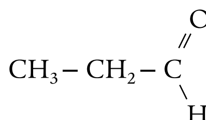
107. Ligesom alkoholer kan phenoler danne ethere. Tegn strukturformlen for den ether, som dannes ved kondensation af phenol og methanol.

Oxoforbindelser: aldehyder og ketoner

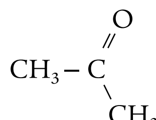
Man afleder en oxoforbindelse af et carbonhydrid ved at erstatte to hydrogenatomer på samme carbonatom med et dobbeltbundet oxygenatom. Hvis vi tager carbonhydridet propan som eksempel, kan denne udskiftning ske på to forskellige måder:



propan (en alkan)



propanal (et aldehyd)

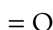


propanon (en keton)

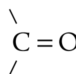
Generelt kan vi sige, at man får et aldehyd, hvis man erstatter to H-atomer i en CH_3-gruppe med et dobbeltbundet O-atom. I dette tilfælde bliver der ét H-atom tilbage på det pågældende C-atom.

Man får en keton, hvis man tager de to H-atomer fra en CH_2-gruppe, så der ikke bliver noget H-atom tilbage på C-atomet.

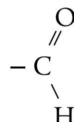
Aldehyder og ketoner har altså et dobbeltbundet oxygenatom som karakteristisk gruppe. Denne karakteristiske gruppe kaldes en oxogruppe, og den angives med suffikset -al, hvis der er tale om et *al*dehyd, og med suffikset -on, hvis det er en ket*on*. Man anvender følgende gruppebetegnelser:



oxogruppe

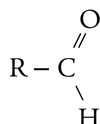


carbonylgruppe



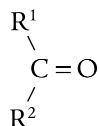
aldehydgruppe

Bemærk, at suffikserne -al og -on *kun* angiver oxogruppen; carbonatomet regnes med til molekylets carbonkæde, jævnfør navnene propanal og propanon. Vi kan anvende følgende generelle skrivemåder for aldehyder og ketoner:



skrives også R–CHO eller RCHO

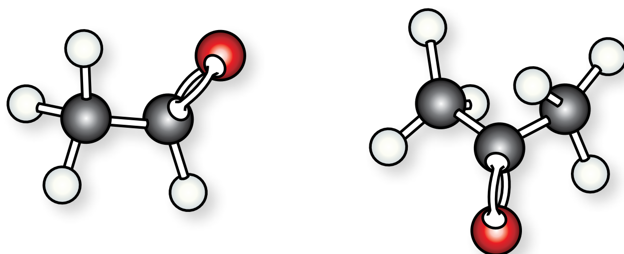
aldehyd



skrives også R^1–CO–R^2 eller R^1COR^2

keton

Som sædvanlig kan R eventuelt være et H-atom, mens R^1 og R^2 *ikke* må være H-atomer. Molekylmodeller af et aldehyd og en keton ses på figur 76.



Figur 76. Modeller af ethanal (et aldehyd) og propanon (en keton).

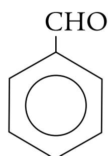
De tre simpleste aldehyder er:


HCHO
methanal
(formaldehyd)

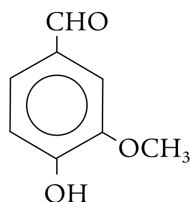

CH_3CHO
ethanal
(acetaldehyd)


CH_3CH_2CHO
propanal

Det er naturligvis ikke nødvendigt at nummerere for at angive oxogruppens placering, idet suffikset -al fortæller, at den sidder på et endestillet C-atom. Man kender også aromatiske aldehyder, fx:



benzaldehyd



vanillin

Navnene er usystematiske. Benzaldehyd er det simpleste aromatiske aldehyd. Dets formel skrives normalt C_6H_5CHO. Benzaldehyd anvendes som aromastof (»mandelessens«).

Vanillin anvendes også som aromastof, fx i vaniljeis. Vanillinmolekylet indeholder både en aldehydgruppe, en phenolgruppe og en ethergruppe.

I navnet for en keton kan det blive nødvendigt at angive oxogruppens placering med et tal. De simpleste ketoner har følgende formler og navne:


CH_3COCH_3
propanon (acetone)


$CH_3COCH_2CH_3$
butanon


$CH_3COCH_2CH_2CH_3$
pentan-2-on





Figur 77. Vaniljeorkidé med grønne umodne bælge (øverst), som efter en kompliceret tørringsproces ender som velduftende vaniljestænger (nederst).

OPGAVE

108. Tegn strukturformler for hexanal, 5-methylhexan-2-on og cyclohexanon.

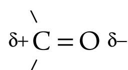
109. Tegn strukturformlen for en aromatisk keton.

110. Tegn strukturformlen for et stof, som både er et aldehyd og en keton.

111. Et stof med det usystematiske navn bromacetone har kraftig tåregasvirkning. Tegn stoffets strukturformel, og giv det et systematisk navn.

Oxoforbindelsers fysiske egenskaber

Fysiske egenskaber for de simpleste aldehyder og ketoner fremgår af tabel 18. Carbonylgruppen er polær:





Figur 78. Et lammefoster konserveret i formalin.

På grund af denne polaritet har aldehyder og ketoner højere kogepunkter end carbonhydrider med tilsvarende molekylstørrelse. Methanal er en gas, mens ethanal koger lige ved stuetemperatur.

Carbonylgruppen er hydrofil. Det er, fordi den er polær, og fordi et H-atom i et vandmolekyle kan danne hydrogenbinding til carbonylgruppens O-atom. Den hydrofile carbonylgruppe bevirker, at de lavere aldehyder og ketoner er letopløselige i vand. En ca. 35 % vandig opløsning af methanal (formaldehyd) kaldes formalin, og denne opløsning bruges til konservering og desinfektion. Man skal omgås formalin med forsigtighed, idet methanal er et giftigt stof.

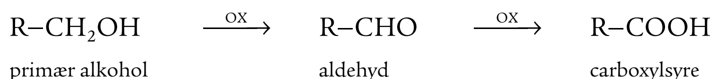
Propanon (acetone), butanon og 4-methylpentan-2-on anvendes i udstrakt grad som opløsningsmidler i industrien. De er glimrende opløsningsmidler for mange organiske stoffer. Acetone anvendes også i husholdningen, bl.a. i visse typer af neglelakfjerner.

Tabel 18. Data for nogle oxoforbindelser.

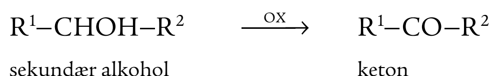
Oxoforbindelse	Smeltepunkt	Kogepunkt	Opløselighed i vand (20 °C)
Methanal	−92 °C	−20 °C	122 g pr. 100 mL vand
Ethanal	−124 °C	20 °C	fuldstændigt blandbar
Propanal	−81 °C	48 °C	30 g pr. 100 mL vand
Butanal	−96 °C	75 °C	7,1 g pr. 100 mL vand
Benzaldehyd	−26 °C	179 °C	0,3 g pr. 100 mL vand
Propanon	−95 °C	56 °C	fuldstændigt blandbar
Butanon	−87 °C	80 °C	24 g pr. 100 mL vand

Oxoforbindelsers fremstilling og kemiske egenskaber

Vi har tidligere betragtet følgende generelle reaktionsskemaer:



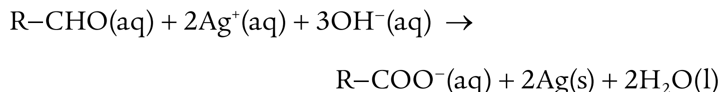
$$\underset{\text{primær alkohol}}{R{-}CH_2OH} \xrightarrow{\text{ox}} \underset{\text{aldehyd}}{R{-}CHO} \xrightarrow{\text{ox}} \underset{\text{carboxylsyre}}{R{-}COOH}$$



$$\underset{\text{sekundær alkohol}}{R^1{-}CHOH{-}R^2} \xrightarrow{\text{ox}} \underset{\text{keton}}{R^1{-}CO{-}R^2}$$

Det fremgår heraf, at aldehyder kan fremstilles ved mild oxidation af primære alkoholer. Man kan fremstille propanal ved oxidation af propan-1-ol osv. Da aldehyder let oxideres videre til carboxylsyrer, kan det være nødvendigt at destillere aldehydet fra reaktionsblandingen, så snart det er dannet. På tilsvarende måde kan man fremstille ketoner ved oxidation af sekundære alkoholer. Man kan fx fremstille butanon ved oxidation af butan-2-ol.

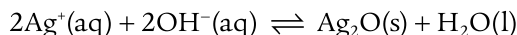
Aldehyder oxideres som nævnt let til carboxylsyrer, mens ketoner ikke oxideres af milde oxidationsmidler. Denne forskel kan man bruge til at skelne mellem aldehyder og ketoner. Aldehyder kan fx oxideres af sølv(I)ioner i basisk opløsning, hvorved der dannes frit sølv:



$$R{-}CHO(aq) + 2Ag^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow R{-}COO^-(aq) + 2Ag(s) + 2H_2O(l)$$

R–CHO oxideres til R–COOH, som i den basiske opløsning er omdannet til $R{-}COO^-$. Det kan være nødvendigt at opvarme reaktionsblandingen for at få reaktionen i gang. Hvis man anvender et helt rent reagensglas til forsøget, kan sølvet sætte sig som et sølvspejl på reagensglassets sider.

Reaktionen kan ikke umiddelbart gennemføres som anført i reaktionsskemaet. I basisk opløsning vil sølv(I)ioner nemlig bundfældes som sølv(I)oxid:

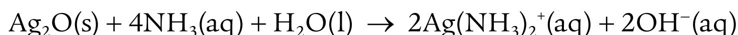


$$2Ag^+(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + H_2O(l)$$

Denne ligevægt ligger langt mod højre. Man undgår udfældningen af sølv(I)ioner ved at anvende en opløsning, der indeholder ammoniak. Ammoniak binder sølv(I)ionerne i et såkaldt kompleks som $Ag(NH_3)_2^+$, hvilket hindrer udfældningen. Komplekser omtales nærmere på side 247.



Figur 79. Glucose er et aldehyd, som kan reducere sølv(I)ioner til frit sølv. Positiv reaktion ses som et flot sølvspejl. Denne test kaldes for Tollens test.

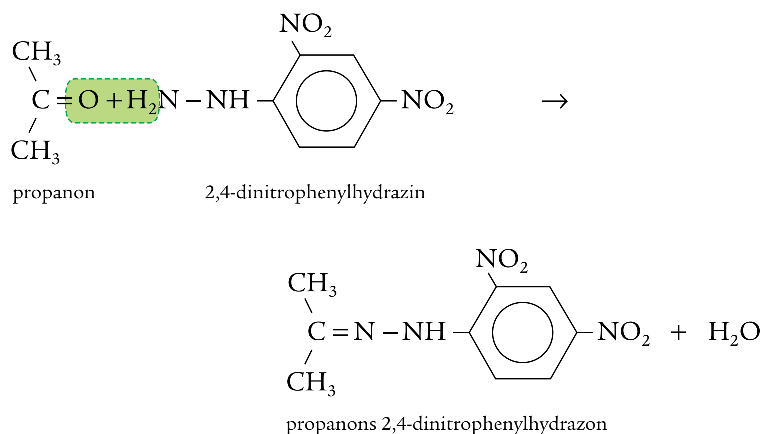


$$Ag_2O(s) + 4NH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2Ag(NH_3)_2^+(aq) + 2OH^-(aq)$$

Den basiske, ammoniakholdige sølv(I)ion-opløsning, som bruges til forsøget, kaldes *Tollens reagens*. Når man fremstiller Tollens reagens, benyttes der så meget ammoniak, at bundfaldet af Ag_2O helt opløses. Aldehyder giver sølv ved reaktion med Tollens reagens, hvorimod ketoner ikke reagerer.

I stedet for Tollens reagens kan man anvende *Fehlings væske* til at skelne mellem aldehyder og ketoner, se side 223.

Aldehyder og ketoner har en række fælles egenskaber som følge af, at begge stofklasser indeholder en carbonylgruppe. Vi nøjes med at se på aldehyders og ketoners reaktion med et stof, som hedder 2,4-dinitrophenylhydrazin:



Reaktionsskemaet er vist med ketonen propanon. Andre aldehyder og ketoner reagerer på tilsvarende måde. Reaktionen er en kondensationsreaktion, og det dannede produkt kaldes for en hydrazon. Hydrazoner er gule til orange – alt efter hvilken oxoforbindelse der er anvendt – og de er tungtopløselige i vandige opløsninger.

Man kan lave reaktionen ved at tilsætte lidt af aldehydet eller ketonen til en vandig opløsning af 2,4-dinitrophenylhydrazin (figur 80). Hvis ikke bundfaldet kommer af sig selv, kan man skrabe energisk med en spatel i reagensglasset, hvorved der dannes de gule/orange krystaller af 2,4-dinitrophenylhydrazonen. Et sådant eksperiment kan anvendes til at afgøre, om et forelagt stof er en carbonylforbindelse.



Figur 80. Test med 2,4-dinitrophenylhydrazin. I venstre glas er en opløsning af 2,4-dinitrophenylhydrazin. Ved tilsætning af propanon dannes et tydeligt gult bundfald.

OPGAVE

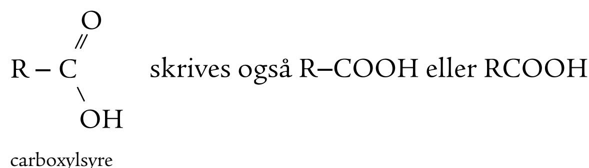
112. Skriv et afstemt reaktionsskema for oxidationen af butan-1-ol til butanal med $Cr_2O_7^{2-}$-ioner i sur opløsning.

113. Methanal spiller en vigtig rolle i den kemiske industri, hvor stoffet især anvendes til fremstilling af forskellige former for plast. Man fremstiller methanal ved forsigtig oxidation af methanol. Oxidationsmidlet er luftens O_2. Skriv reaktionsskemaet for processen.

114. Skriv reaktionsskemaet for fremstillingen af 2,4-dinitrophenylhydrazonen af benzaldehyd. Denne hydrazon er orange.

Carboxylsyrer

Carboxylsyrer afledes af carbonhydrider ved fjernelse af tre hydrogenatomer fra samme carbonatom (altså fra en methylgruppe), og erstatning af dem med =O og –OH:

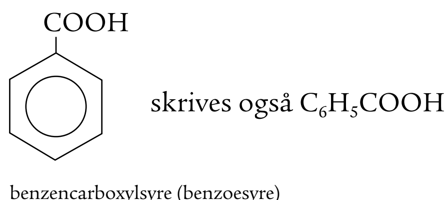


carboxylsyre

Navnet for en carboxylsyre dannes af carbonhydridets navn ved tilføjelse af suffikset -syre. De simpleste carboxylsyrer:

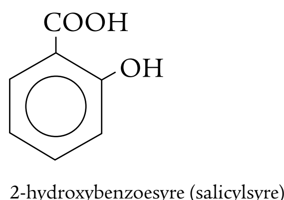
$HCOOH$	CH_3COOH	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2CH_2COOH$
methansyre	ethansyre	propansyre	butansyre
(myresyre)	(eddikesyre)	(propionsyre)	(smørsyre)

I parenteserne er angivet ældre ikke-systematiske navne, som stadig anvendes. COOH kaldes en carboxylgruppe. Læg mærke til, at suffikset -*syre* kun omfatter OOH, idet C-atomet i COOH regnes med til carbonkæden. Undertiden anvender man suffikset -*carboxylsyre*, som angiver *hele* carboxylgruppen. Som eksempel kan vi tage den simpleste aromatiske carboxylsyre. Den fremkommer ved erstatning af et H-atom i benzens formel med en carboxylgruppe:



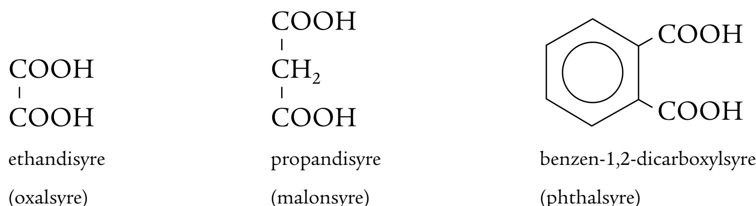
benzencarboxylsyre (benzoesyre)

Man siger næsten altid benzoesyre i stedet for at bruge det systematiske navn benzencarboxylsyre. En anden almindeligt anvendt aromatisk carboxylsyre er 2-hydroxybenzoesyre, som ofte kaldes for salicylsyre:



2-hydroxybenzoesyre (salicylsyre)

De carboxylsyrer, vi har set på indtil nu, er *monocarboxylsyrer*, dvs. de indeholder kun en enkelt carboxylgruppe. Man kender også *dicarboxylsyrer*, fx:



ethandisyre (oxalsyre) — propandisyre (malonsyre) — benzen-1,2-dicarboxylsyre (phthalsyre)

Carboxylsyrer kan fremstilles ved oxidation af primære alkoholer eller aldehyder. Teknisk fremstiller man carboxylsyrer ved oxidation af carbonhydrider med luftens dioxygen.

De lavere alifatiske monocarboxylsyrer er væsker, som koger ved højere temperaturer end de tilsvarende alkoholer, se tabel 19.

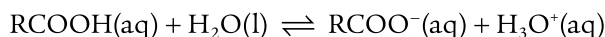
Tabel 19. Data for nogle carboxylsyrer.

Carboxylsyre	Smeltepunkt	Kogepunkt	p*K*s	
Methansyre	9 °C	101 °C	3,75	
Ethansyre	17 °C	118 °C	4,76	
Propansyre	–21 °C	141 °C	4,87	
Butansyre	–5 °C	163 °C	4,82	
Benzoesyre	122 °C		4,20	
Ethandisyre	189 °C		$pK_{s1} = 1,23$	$pK_{s2} = 4,29$
Propandisyre	135 °C		$pK_{s1} = 2,83$	$pK_{s2} = 5,70$

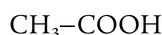
Carboxylsyrer lugter ikke godt, specielt er butansyre (smørsyre) *meget* ildelugtende.

Benzoesyre og dicarboxylsyrerne er faste stoffer ved stuetemperatur.

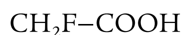
Methansyre, ethansyre, propansyre og butansyre er fuldstændigt blandbare med vand, mens benzoesyre er ret tungtopløselig i vand. En vandig opløsning af en carboxylsyre reagerer surt:


$$RCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons RCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

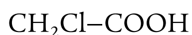
Methansyre er en middelstærk syre, mens ethansyre (eddikesyre) og de øvrige monocarboxylsyrer i tabellen er svage syrer. Syrestyrken øges, hvis man indfører et elektronegativt atom i molekylet:


$CH_3{-}COOH$

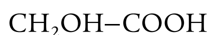
$pK_s = 4,76$


$CH_2F{-}COOH$

$pK_s = 2,59$


$CH_2Cl{-}COOH$

$pK_s = 2,87$


$CH_2OH{-}COOH$

$pK_s = 3,86$

Når carboxylsyrer fraspalter en hydron, dannes der ioner af formen $RCOO^-$. Ionens navn afledes af carbonhydridets navn ved tilføjelse af suffikset -oat (eller -carboxylat svarende til suffikset -carboxylsyre):


$HCOO^-$

methanoat

(formiat)


CH_3COO^-

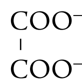
ethanoat

(acetat)


$C_6H_5COO^-$

benzencarboxylat

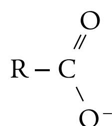
(benzoat)


COO^-–COO^-

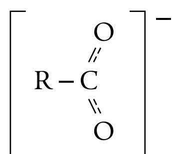
ethandioat

(oxalat)

Vi skal se lidt nærmere på opbygningen af disse ioner:



Ionen er plan med vinkler på ca. 120°, men formlen giver ikke det helt rigtige billede af opbygningen. C-atomet danner *ikke* en enkeltbinding og en dobbeltbinding til O-atomerne. De to O-atomer er bundet på samme måde til C-atomet, og bindingerne er en mellemting mellem enkeltbindinger og dobbeltbindinger:



Man skal også bemærke, at den negative ionladning *ikke* sidder på et bestemt af oxygenatomerne.

Normalt skriver man den positive bestanddel først, når man skriver formlen for en ionforbindelse, men her skriver man traditionelt den positive bestanddel sidst. Formlen for natriumethanoat (natriumacetat) skrives CH_3COONa.

Den vigtigste carboxylsyre er naturligvis ethansyre, som anvendes meget i kemiske laboratorier, i industrien og i husholdningen. Ren ethansyre kaldes »iseddike«, da den fryser til en islignende masse lige under stuetemperatur. Husholdningseddike er en 4,8 masse% opløsning af ethansyre.

Benzoesyre og natriumbenzoat anvendes som konserveringsmiddel i mange levnedsmidler, fx i marmelade og salater.

Ethandisyre (oxalsyre) findes i de fleste grøntsager. Mest er der i rabarber og spinat. Hvis organismen får tilført meget oxalsyre, nedsættes optagelsen af metalioner (calcium, magnesium og jern). Ved tilberedningen af spinat eller rabarber kan man uskadeliggøre oxalsyren ved at tilsætte en calciumchloridopløsning (»non-oxal«). Tilsætningen bevirker en udfældning af calciumoxalat, som er tungtopløseligt, og så er oxalsyren uskadeliggjort.





Figur 81. Rabarber indeholder meget oxalsyre. Syrens korresponderende base kan bundfældes af Ca^{2+}. Nonoxal er en vandig opløsning af $CaCl_2$.

OPGAVE

115. Skriv et afstemt reaktionsskema for reaktionen, hvor butansyre fremstilles ved oxidation af butanal med dichromat i sur opløsning.

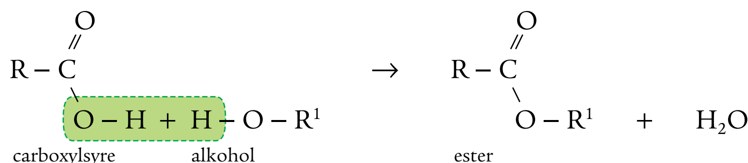
116. Tegn strukturformlen for den simpleste tricarboxylsyre.

117. Tegn strukturformler for samtlige de stoffer, som kan tænkes dannet ved oxidation af ethan-1,2-diol.

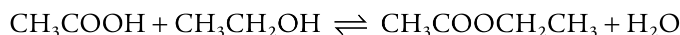
118. Skriv reaktionsskemaer for de to syre-baseligevægte, som indstiller sig, når man opløser den dihydrone syre oxalsyre i vand.
Opskriv desuden reaktionsskemaet for oxalats reaktion med calciumioner.

Estere

En *ester* dannes ved kondensation af en carboxylsyre og en alkohol:



Som eksempel tager vi fremstillingen af ethylethanoat:



$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

Denne ester kaldes også ethansyreethylester eller ethylacetat. Reaktionen mellem syren og alkoholen er meget langsom, så ligevægten indstiller sig først efter meget lang tid. Man kan forøge reaktionshastigheden ved at tilsætte en katalysator. Esterdannelsen (og dermed den modsatte proces) katalyseres af stærk syre.

Man kan fremstille ethylethanoat ved at koge en blanding af ethanol, ethansyre og konc. svovlsyre. Foruden at virke som katalysator reagerer svovlsyren med det dannede vand. Det betyder, at ligevægten indstiller sig længere mod højre, dvs. udbyttet af esteren forøges.

Andre estere fremstilles på tilsvarende måde. Estere, som indeholder relativt få carbonatomer, er væsker med en behagelig, frugtagtig duft, jævnfør tabel 20 på næste side. Estere bidrager væsentligt til blomsters og frugters duft. Hvis man blander alkoholen, carboxylsyren og konc. svovlsyre og opvarmer blandingen, kan man efter kort tid mærke duften af esteren.

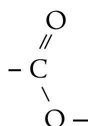
Tabel 20. Nogle frugtduftende estere.

Navn	Formel	Kogepunkt	Duft
Propylethanoat (ethansyrepropylester)	$CH_3COOCH_2CH_2CH_3$	102 °C	pære
Octylethanoat (ethansyreoctylester)	$CH_3COO(CH_2)_7CH_3$	211 °C	pære
Benzylethanoat (ethansyrebenzylester)	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	216 °C	fersken
Ethylbutanoat (butansyreethylester)	$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	122 °C	ananas

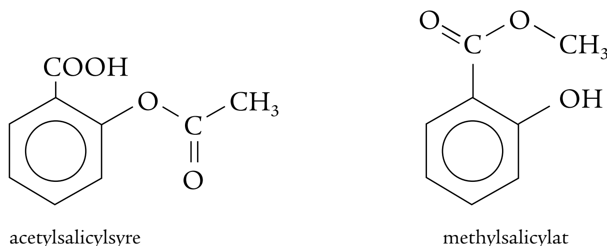


Figur 82. De karakteristiske dufte fra fx pære og ananas skyldes frugternes indhold af estere.

Alle estere indeholder den karakteristiske estergruppe COO:



Stoffer, der karakteriseres som estere, er almindeligt anvendt. Fx kan nævnes to, som begge kan afledes af 2-hydroxybenzoesyre (som vi omtalte på side 164):





Figur 83. Aspirin indeholder acetylsalicylsyre.

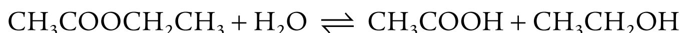
Navnet acetylsalicylsyre er ikke det systematiske navn, men det er det navn, der sædvanligvis bruges for stoffet, som første gang blev fremstillet i 1853 og indført som lægemiddel i 1899. Stoffet blev oprindelig solgt under betegnelsen aspirin, og det er stadig et af verdens mest anvendte milde, smertestillende lægemidler.

Methylsalicylat hedder også spearmint og anvendes fx som aromastof i tyggegummi.

Esterfremstillingen er som nævnt en *kondensation* af en alkohol og en carboxylsyre. Den modsatte proces kaldes en *hydrolyse*:

Ved en hydrolyse sker der en spaltning af et organisk stof under vandoptagelse.

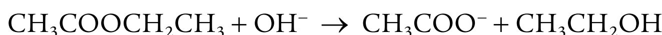
Som eksempel tager vi hydrolysen af ethylethanoat:



$$CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3CH_2OH$$

Ved en esterhydrolyse bruges et stort overskud af vand, og der tilsættes en stærk syre (fx svovlsyre) som katalysator.

Hydrolysen kan også gennemføres med en opløsning af en stærk base, fx NaOH. Den basiske spaltning af esteren kaldes en *forsæbning*. Vi ser på forsæbningen af ethylethanoat:



$$CH_3COOCH_2CH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2OH$$

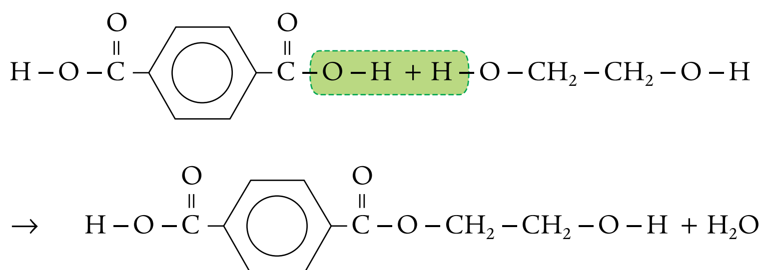
Hvis man anvender overskud af NaOH, spaltes esteren fuldstændigt. I modsætning til ethansyre reagerer CH_3COO^--ioner nemlig ikke med ethanol, så den modsatte reaktion får ingen betydning.



Figur 84. Kogning med tilbagesvaling (reflux). Opvarmningen af kolben sker bedst med en elektrisk varmekappe.

Både ved fremstilling af estere og ved sur eller basisk hydrolyse af estere skal man koge reaktionsblandingen i nogen tid. Det kan foregå med en opstilling som vist på figur 84. Den væske, som fordamper fra kolben ved kogningen, fortættes igen i svalerøret og drypper tilbage i kolben. Det kaldes *kogning med tilbagesvaling* (reflux).

Ved reaktion mellem en dicarboxylsyre og en diol kan man få dannet en *polyester*. Vi ser på fremstillingen af den polyester, som dannes af 1,4-benzendicarboxylsyre (terephthalsyre) og ethan-1,2-diol (ethylenglycol). Første trin kan skrives:

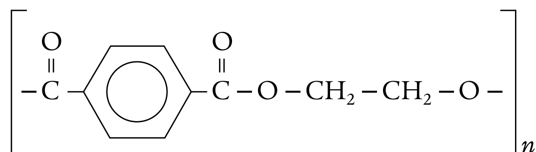


Den dannede ester har i den ene ende af molekylet en carboxylgruppe, som kan kondensere med endnu et molekyle ethan-1,2-diol. I den anden ende er der en alkoholgruppe, som kan reagere med et nyt molekyle dicarboxylsyre osv. Slutresultatet bliver, at der dannes en lang kæde med følgende opbygning:





Figur 85. Ca. 70 % af alle indsamlede PET-sodavandsflasker genbruges som tekstilfibre, bl.a. til fleece. Hvis en fleecetrøje udelukkende var fremstillet af genanvendt PET, skulle der bruges ca. 50 stk. halvliters plastflasker.



Dannelsen af den lange kæde kaldes en *polykondensation*. Den dannede polyester anvendes blandt andet til fremstilling af plasticflasker til læskedrikke. Polymeren er stærk og har en god barriere for gennemtrængning af dioxygen og carbondioxid og er derfor især velegnet til sodavandsflasker. Man kan kende polymeren ved betegnelsen PET (polyethylenterephthalat) stemplet i bunden af flasken. Desuden anvendes polymeren som tekstilfiber under navnene Terylene, Dacron og i de velkendte fleecetrøjer. I Danmark genbruges en stor del plast; gamle colaflasker får fx nyt liv som fleecetrøjer.

OPGAVE

119. Skriv reaktionsskemaer for fremstillingen af:
a) ethylpropanoat b) propylethanoat.

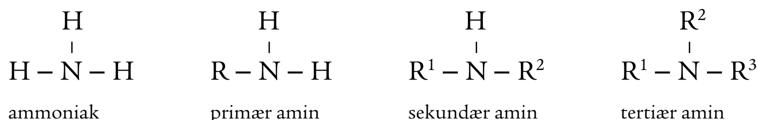
120. Skriv reaktionsskemaet for forsæbning af ethylbutanoat.

121. Acetylsalicylsyre kan tænkes dannet ved en kondensationsreaktion mellem 2-hydroxybenzoesyre (salicylsyre) og ethansyre. Opskriv reaktionsskemaet for denne reaktion.

122. Hvilken syre og hvilken alkohol skal man anvende til at fremstille methylsalicylat? Opskriv reaktionsskemaet for reaktionen.

Aminer

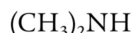
Aminer indeholder nitrogen. Man skelner mellem *primære, sekundære* og *tertiære* aminer:



Aminerne afledes formelt set af ammoniak ved erstatning af et, to eller tre H-atomer i ammoniakmolekylet med alifatiske eller aromatiske radikaler. Med methyl som radikal får man aminerne:



methylamin
methanamin



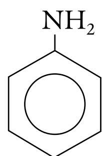
dimethylamin



trimethylamin

Hvis vi bruger de sædvanlige navngivningsregler, skal methylamin have navnet methanamin. Men for at få simple navne for sekundære og tertiære aminer baseres navngivningen oftest på radikalerne i stedet for på carbonhydridernes navne. Dermed svarer navngivningen af sekundære aminer til vores navngivning af ethere, se side 156.

Den simpleste aromatiske amin har følgende formel:



skrives også $C_6H_5NH_2$

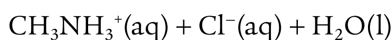
benzenamin (anilin)

Det systematiske navn er benzenamin. Hvis man baserer navngivningen på radikalet, skal stoffet hedde phenylamin. Imidlertid bruger man næsten udelukkende det usystematiske navn anilin.

Methylamin, dimethylamin og trimethylamin ligner meget ammoniak i deres fysiske egenskaber. De er gasser, som er meget letopløselige i vand. Deres lugt minder noget om lugten af ammoniak, men der er også noget »fiskeagtigt« over lugten. Anilin er en væske, som er tungtopløselig i vand.

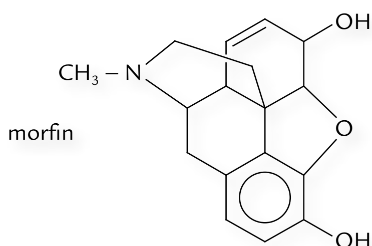
Ligesom ammoniak indeholder aminerne et ledigt elektronpar. De alifatiske aminer er baser med nogenlunde samme basestyrke som ammoniak, mens de aromatiske aminer er væsentligt svagere. Aminerne reagerer med stærk syre under dannelse af ionforbindelser, som svarer til ammoniumforbindelser. Tilleder man fx methylamin til saltsyre, får man en opløsning af methylammoniumchlorid:



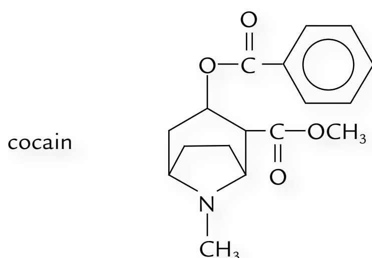


Mange naturstoffer er aminer. På figur 86 (side 172) ses formlerne for morfin, cocain og nicotin.

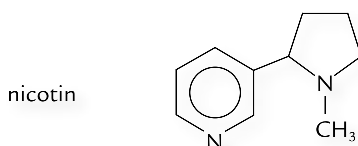
Figur 86. Strukturformler for morfin, cocain og nicotin. Morfin udvindes af opiumsvalmuen. Hvis man lader de to OH-grupper i morfinmolekylet danne ester med to ethansyremolekyler, får man formlen for heroin. Cocain findes i kokaplantens blade. Nicotin findes bl.a. i tobaksplanten.













OPGAVE

123.

a) Tegn strukturformler for 2-methylpropan-2-ol og 2-methylpropan-2-amin.

b) Betragt de to formler. Er alkoholen primær, sekundær eller tertiær?

c) Er aminen primær, sekundær eller tertiær?

124. Tegn strukturformlen for en aromatisk sekundær amin.

125. Betragt formlerne for morfin og cocain på figur 86. De to stoffer er aminer, men desuden tilhører de en række af de andre stofklasser, som er omtalt i den foregående del af kapitlet.

a) Kan stofferne karakteriseres som en alkohol, en ether, en phenol, et aldehyd, en keton, en carboxylsyre og/eller en ester?

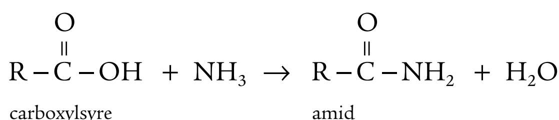
b) Angiv desuden molekylformler for de to stoffer.

c) Tegn strukturformlen for heroin (se figurteksten til figur 86).

126. Stoffet 1-phenylpropan-2-amin kaldes amfetamin. Dette vanedannende stof virker opkvikkende, og det nedsætter følelsen af træthed. Tegn strukturformlen for stoffet.

Syrechlorider og amider

Ved kondensation af en carboxylsyre og ammoniak dannes et *amid*:

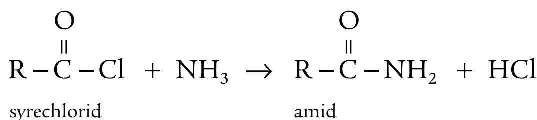


Hvis syren er ethansyre (eddikesyre), bliver amidets formel altså CH_3CONH_2. Stoffets navn er ethanamid, men man kan også støde på betegnelsen acetamid.

Primære og sekundære aminer kan kondensere med carboxylsyrer og danne N-*substituerede* amider med henholdsvis en og to alkylgrupper på N-atomet:



Den direkte omdannelse af en carboxylsyre til et amid kræver høj temperatur. Derfor bruger man normalt syrens såkaldte *syrechlorid* i stedet for syren selv ved laboratoriefremstilling af amider:



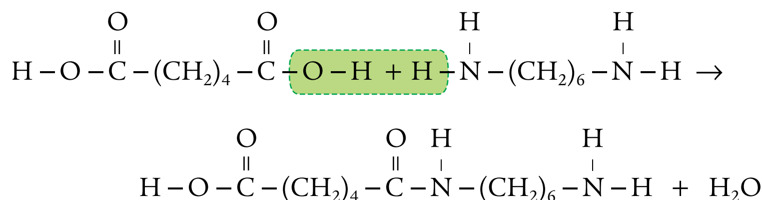
Det dannede HCl reagerer naturligvis med NH_3, så der skal bruges 2 mol NH_3 pr. mol syrechlorid.

Det fremgår af syrechloridets formel, at man afleder syrechlorider af carboxylsyrer ved formelt at erstatte syrens OH-gruppe med et Cl-atom. Syrechlorider er *meget* reaktionsvillige stoffer.

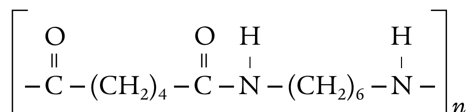
Derimod er amider ikke særligt reaktionsvillige. De kan dog

hydrolyseres til carboxylsyren og ammoniak (eller amin) ved kogning med vand tilsat stærk syre eller stærk base.

Af en dicarboxylsyre og en diamin kan man ved polykondensation fremstille et *polyamid*. Vi ser på første trin i polykondensationsprocessen mellem hexandisyre og hexan-1,6-diamin:

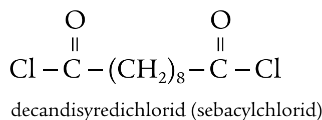


Det dannede stof har en carboxylgruppe i den ene ende, og den kan kondensere med en aminogruppe i et nyt molekyle hexan-1,6-diamin. I den anden ende er der en aminogruppe, som kan kondensere med en carboxylgruppe i et nyt molekyle hexandisyre osv. Man får en lang kæde med følgende struktur:



Polyamidet kaldes *nylon* eller nærmere betegnet 6.6-nylon. Tallene fortæller, at der er anvendt en diamin med 6 carbonatomer og en dicarboxylsyre med 6 carbonatomer. Polykondensationen gennemføres ved ophedning af blandingen af diaminen og dicarboxylsyren.

Ved forsøget på figur 87 fremstilles 6.10-nylon. I forsøget anvendes dicarboxylsyrens syrechlorid:



decandisyredichlorid (sebacylchlorid)

Til forsøget anvendes en opløsning af 4,4 g hexan-1,6-diamin i 50 mL vand. Oven på denne opløsning hældes forsigtigt en opløsning af 2 mL decandisyredichlorid i 100 mL petroleum. Der dannes en nylonhinde på grænsen mellem de to væskefaser, og med en pincet kan man forsigtigt trække en lang nylontråd op af glasset.



Figur 87. Fremstilling af 6.10 nylon. Tråden kan snos omkring en spatel, og den kan blive flere meter lang.

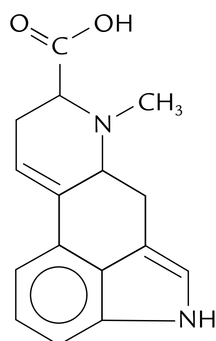
Ved en industriel fremstilling af nylon er det alt for dyrt at anvende syrechloridet. Som omtalt fremstiller man nylon ved at ophede en blanding af dicarboxylsyren og diaminen.

OPGAVE

127. Skriv reaktionsskemaet for kondensation af et molekyle decandisyredichlorid med et molekyle hexan-1,6-diamin (første delreaktion ved forsøget på figur 87).

128. Tegn strukturformlen for syrechloridet af ethansyre. Syrechlorider reagerer med alkoholer og danner estere. Skriv reaktionsskemaet for reaktionen mellem ethanol og syrechloridet af ethansyre.

129. I 1943 opdager en schweizisk kemiker ved et tilfælde, at stoffet lysergsyrediethylamid (LSD) har en bevidsthedsudvidende virkning. Lysergsyre har følgende formel:



Man får formlen for LSD ved at kondensere carboxylgruppen i lysergsyre med diethylamin. Tegn strukturformlen for LSD.

Navngivningsregler

Begrebet *karakteristisk gruppe* blev introduceret i begyndelsen af kapitlet. Vi skal nu se på stoffer, der indeholder flere karakteristiske grupper.

Hvis et navn ender på -diol, er der tale om en alkohol med to OH-grupper. Navnet for en dicarboxylsyre ender på -disyre osv.

Spørgsmålet er nu, hvordan man navngiver stoffer, der indeholder to eller flere *forskellige* karakteristiske grupper.

Navngivningen forklares med et eksempel. Vi tager et stof, som både er en alkohol og en keton:



$CH_2OH–CH_2–CO–CH_3$

4-hydroxybutan-2-on

Man må *ikke* bruge suffikserne -ol og -on i samme navn. Når der er flere karakteristiske grupper, må kun *den ene* angives med suffiks. De øvrige skal angives med præfiks (forstavelse).

Rækkefølgen i tabel 21 afgør, hvilken af grupperne der skal angives med suffiks. Oxogruppen står over hydroxygruppen i tabellen. Derfor skal oxogruppen angives med suffiks, og carbonkæden skal nummereres fra den ende, som giver C-atomet med oxogruppen lavest muligt nummer.

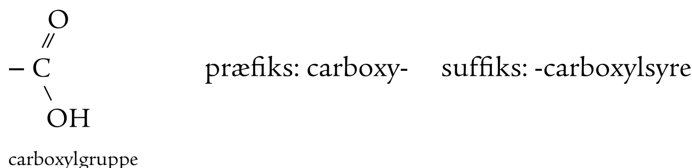
Stoffet omtales som en hydroxyketon og *ikke* som en oxoalkohol. Stoffet reagerer både som en alkohol og som en keton, men det er klart, at de to karakteristiske grupper kan påvirke hinanden og måske under visse omstændigheder reagere med hinanden.

Navngivningen af carboxylsyrer er omtalt tidligere. Man skal

Tabel 21. Oversigt over vigtige karakteristiske grupper opstillet i prioriteret rækkefølge. Bemærk, at en esters navn, fx methylethanoat, dannes af navnet på radikalet i alkoholdelen efterfulgt af navnet på den ion, som svarer til syredelen. Suffikset -oat er syreionens suffiks.

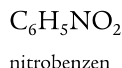
Karakteristisk gruppe	Indgår i	Præfiks	Suffiks
–C(=O)–OH Syregruppen	RCOOH carboxylsyrer	–	-syre
–C(=O)–O– Estergruppen	$RCOOR^1$ estere	–	-oat
= O Oxogruppen	RCHO aldehyder	oxo-	-al
	R^1COR^2 ketoner	oxo-	-on
– OH Hydroxygruppen	ROH alkoholer, phenoler	hydroxy-	-ol
– NH_2 Aminogruppen	RNH_2 aminer (primære)	amino-	-amin

huske, at suffikset -syre *ikke* omfatter C-atomet i carboxylgruppen. C-atomet regnes i stedet med til molekylets carbonkæde på samme måde som ved navngivning af fx aldehyder og alkoholer. Undertiden kan det dog være en fordel at bruge hele carboxylgruppen som karakteristisk gruppe:



carboxylgruppe

Nogle karakteristiske grupper må kun angives med præfiks. Det drejer sig fx om nitrogruppen og om halogenatomer:



nitrobenzen



chlorethan

OPGAVE

130. Navngiv følgende stoffer:

a) CH_2OHCH_2CHO
b) $CH_2OHCHOHCOOH$
c) $CH_2ClCOCOOH$.

131. Tegn strukturformel for et eksempel på hver af følgende stoftyper, og giv stofferne navn:

a) en aminosyre
b) en oxosyre
c) en aminoalkohol.

132. Tegn strukturformler for følgende stoffer:

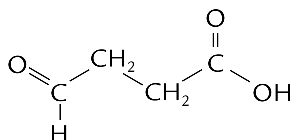
a) 2-hydroxypropansyre (mælkesyre)
b) 2-hydroxybutandisyre (æblesyre)
c) 2,3-dihydroxybutandisyre (vinsyre)
d) 2-hydroxypropan-1,2,3-tricarboxylsyre (citronsyre)
e) 2-hydroxy-3-oxopentansyre.

133. Tegn strukturformlen for 4-hydroxybutansyre.
Dette stof kan danne en cyclisk ester ved reaktion mellem hydroxygruppen og syregruppen i samme molekyle. Tegn strukturformlen for den cycliske ester.

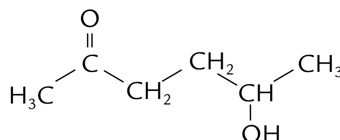
OPGAVE

134. Navngiv følgende stoffer:

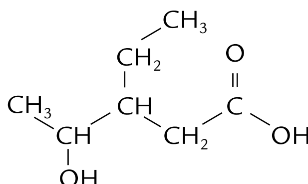
a)



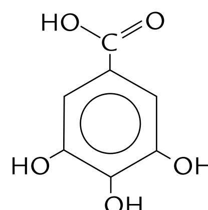
b)



c)



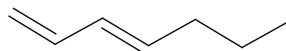
d)

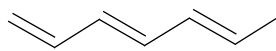


Organiske stoffer med farve

Med undtagelse af det gule 2,4-dinitrophenylhydrazin og de gule og orange hydrazoner dannet heraf er samtlige organiske molekyler, der er nævnt indtil nu i dette kapitel, farveløse. Der er naturligvis mange farvede organiske stoffer – tænk blot på plante- og dyreriget, som ofte er meget rigt på farver. Man har kendskab til opbygningen af et stort antal naturlige og kunstigt fremstillede farvede organiske forbindelser.

Et generelt træk ved farvede, organiske stoffer er, at de indeholder et større antal dobbeltbindinger, som typisk er *konjugerede*, det vil sige, at der er netop én enkeltbinding mellem dobbeltbindingerne. Herunder er vist et eksempel med to henholdsvis tre konjugerede dobbeltbindinger:

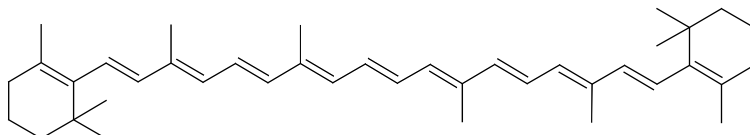

hepta-1,3-dien


hepta-1,3,5-trien

Det viser sig, at der dannes en delokaliseret elektronsky hen gennem området med konjugerede dobbeltbindinger, lidt på samme måde som i en aromatisk ring. Den delokaliserede elektronsky har betydning for stoffernes farve.

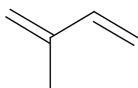
En grov tommelfingerregel er, at et organisk stof er farvet, hvis der som minimum er 8 konjugerede dobbeltbindinger i molekylet. En benzenring giver i dobbeltbindingsregnskabet 3 konjugerede dobbeltbindinger, jævnfør kekuléformlerne på side 120.

Den kendte gule farve fra bl.a. guleroden skyldes stoffet β-caroten. Molekylet indeholder et stort antal konjugerede dobbeltbindinger.



β-caroten

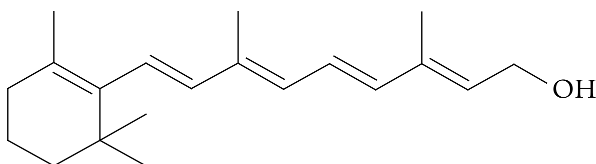
β-caroten hører til en omfattende gruppe af gule, orange og røde farvestoffer, som overordnet kaldes for carotenoider. Carotenoiderne har alle 2-methylbuta-1,3-dien som grundbyggesten:



2-methylbuta-1,3-dien (isopren)

Carotenoiderne er vigtige for planter, fordi de dels medvirker til at optage energi fra solens lys til brug i fotosyntesen, dels bidrager til at optage overskydende solenergi, der ellers kan skade planterne. Carotenoiderne virker som *antioxidanter*, dvs. de hindrer skadelig oxidation af molekyler både i planterne og i de dyr og mennesker, som spiser planterne. Carotenoiderne er derfor vigtige i vores kost. Carotenoider giver farve til mange grøntsager og frugter, men findes også i visse fisk og krebsdyr. Planternes efterårsfarver skyldes bladenes indhold af carotenoider, der først kan ses, når det grønne clorofyl er nedbrudt.

β-caroten er et forstadie til vitamin A (retinol), som bl.a. har betydning for farvesynet i øjet.



retinol, vitamin A



Figur 88. I naturen får flamingoer deres røde fjerdragt ved at æde alger eller små krebsdyr. I fangenskab fodres fuglene med et foder, der er tilsat farvestoffet canthaxanthin, for at kunne bevare farven. Canthaxanthin er et carotenoid, som strukturmæssigt ligner β-caroten.

β-caroten kan udvindes af plantemateriale, men langt hovedparten fremstilles i dag syntetisk i industriel målestok. Stoffet anvendes blandt andet som levnedsmiddelfarvestof, men det må også anvendes som næringstilskud.

Ud over konjugerede dobbeltbindinger har såkaldt chromofore grupper betydning for stoffernes farver.



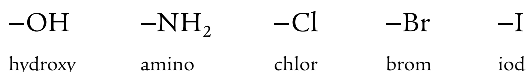


Adolf von Baeyer
1835-1917
Tysk kemiker, elev af August Kekulé. Von Baeyer var den første til at fremstille farven indigo syntetisk og modtog nobelprisen i 1905 for sine studier af farvestoffer.

Chromofore grupper indeholder altid et eller to ledige elektronpar, hvis betydning er, at de indgår i puljen af delokaliserede elektroner sammen med elektronerne fra de konjugerede dobbeltbindinger.

Indeholder et molekyle en eller flere chromofore grupper, kan det være farvet, selv om der er færre end otte konjugerede dobbeltbindinger.

Der findes desuden nogle farvemodificerende (auxochrome) grupper:



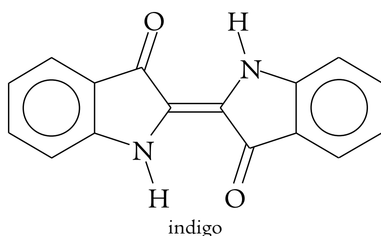
Når man indfører en farvemodificerende gruppe i molekylet for et farvet stof, kan farveintensiteten og farvetonen ændres noget.

Et af de mest anvendte farvestoffer er det blå indigo, som bl.a. kendes fra cowboybukser. Indigo har været anvendt langt tilbage i historien i mange dele af verden, hvor stoffet blev udvundet fra forskellige planter. I 1883 præsenterede den tyske kemiker Adolf

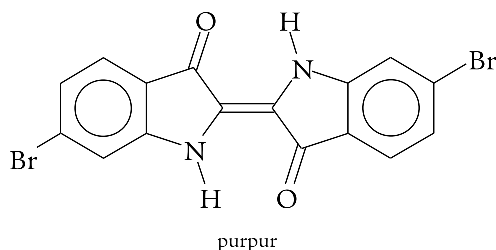
von Baeyer en simpel syntese (laboratoriefremstilling) af indigo, og det syntetiske indigo udkonkurrerede i løbet af ganske få år al naturligt udvundet indigo. Et andet kendt naturfarvestof er purpur, hvis strukturformel ligner strukturformlen for indigo, bortset fra at to hydrogenatomer er udskiftet med to bromatomer.



Figur 89. En blok syntetisk fremstillet indigo.



indigo



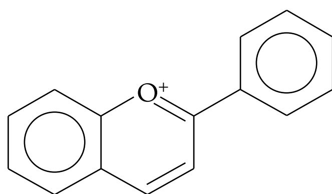
purpur

Purpur blev i romertiden regnet for det fornemste og dyreste kendte farvestof.

Mange frugter (fx solbær, brombær og hindbær) og blomster (fx riddersporer, pelargonier og roser) indeholder farvestoffer fra en anden stor gruppe af farvestoffer, der under et kaldes for anthocyaniner. Anthocyaninernes grundstruktur består af to benzenringe samt en seksleddet ring, hvor et af carbonatomerne er erstattet af O^+. På grund af dobbeltbindingerne har denne ring også aromatisk karakter.



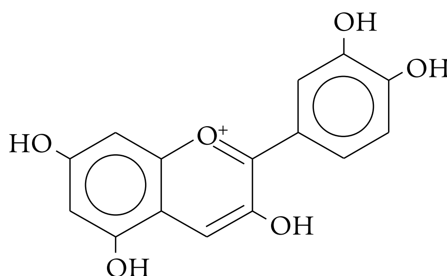
Figur 90. Havsneglen *Murex brandaris* blev tidligere brugt til udvinding af purpur. Man skønner, at der skal bruges ca. 8500 snegle til at give 1 g purpur.



Grundstrukturen for anthocyaninerne

På ringene kan der være placeret et større eller mindre antal OH-grupper og OCH_3-grupper, men der kan også være bundet carbo-

hydrater (se side 217). De hydofile OH-grupper gør stofferne mere opløselige i vand. Et eksempel på en anthocyanin er cyanidin, som er et rødt farvestof, der er meget udbredt i forskellige blomster og bær, fx roser, hibiscus, hindbær, jordbær og blommer:



cyanidin

Da anthocyaninerne generelt set har flere OH-grupper bundet til de aromatiske ringe, betegnes de også som polyphenoler.

Der er stor interesse for anthocyaninerne, fordi de er effektive antioxidanter, og fordi man har en formodning om, at de har en effekt mod hjerte-kar-sygdomme og måske kan reducere risikoen for kræft. Tiltroen til de mange positive virkninger ved at indtage anthocyaniner er ofte en del større end de videnskabeligt påviselige effekter. Anthocyaniner må anvendes til farvning af fødevarer.

OPGAVE

135. Vil man forvente, at retinol har farve?

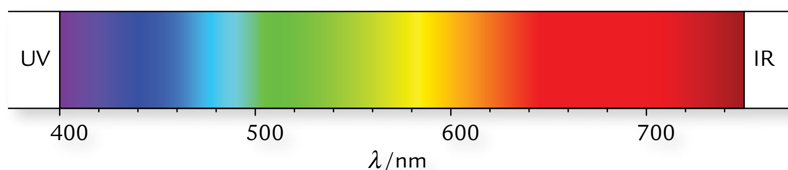
136. Angiv molekylformlen for β-caroten. Hvor mange enheder 2-methylbuta-1,3-dien (isopren) skal der anvendes til fremstilling af et molekyle β-caroten?

137. Argumentér for, at indigo og purpur må være farvede.

138. Er stoffet indigo opløseligt i vand?

Lys og farver

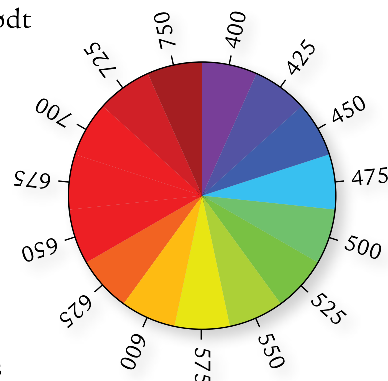
Vi skal ikke her i detaljer komme ind på, hvorfor stoffer har farve. Der skal blot mindes om, at såkaldt hvidt lys er en blanding af alle regnbuens farver fra violet til rødt, se figur 91.



Figur 91. Det synlige lys fordelt på farver og bølgelængder.

Lys tilskrives en bølgelængde λ, som måles i nm. For det synlige lys er bølgelængdeintervallet fra 400 nm (violet) til 750 nm (rødt). Ultraviolet lys har bølgelængder mindre end 400 nm, og infrarødt lys har bølgelængder større end 750 nm. Lysets fotonenergi afhænger af bølgelængden: jo lavere bølgelængde, desto højere fotonenergi.

Et stof er farvet, fordi det absorberer dele af det synlige lys. Når et stof rammes af hvidt lys, vil stoffet være farvet, hvis noget af lyset absorberes. Hvis stoffet absorberer fx det gule lys, vil man se de farver, som reflekteres, og det er rød, blå og violet, hvorved stoffets farve bliver lilla. Man kan få et hurtigt overblik over stoffets absorption af lys og stoffets farve ved at benytte farvecirklen, se figur 92. Modsat placerede farver i farvecirklen kaldes for komplementærfarver. Absorberer stoffet en bestemt farve, vil stoffets farve blive komplementærfarven.

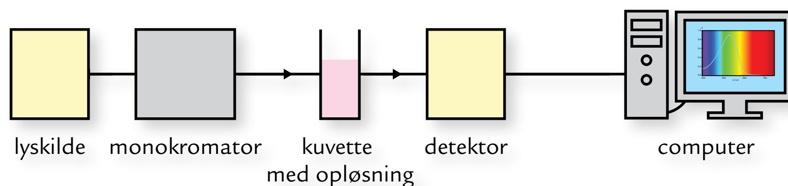


Figur 92. Farvecirklen.

Absorbans

En farvet opløsning indeholder molekyler eller ioner, som absorberer synligt lys. En måling af absorptionen kan bruges til at bestemme koncentrationen af det molekyle eller den ion, som absorberer lyset.

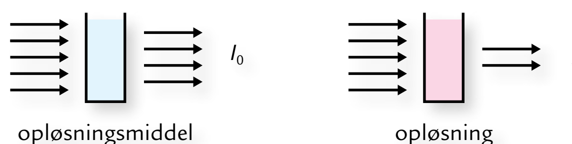
Målingen sker i et såkaldt *spektrofotometer*. På figur 93 på næste side ses en principskitse af et spektrofotometer i *den simplest* tænkelige udformning. Lyset fra spektrofotometrets lyskilde passerer først en *monokromator*, så man får lys med en bestemt bølgelængde (monokromatisk lys). Den ønskede bølgelængde indstilles på apparatet.



Figur 93. Principskitse af et simpelt spektrofotometer.

Lyset passerer videre gennem en *kuvette* med den opløsning, man måler på, hvorefter lysets intensitet måles af en detektor. Den afsluttende behandling af detektorsignalerne sker oftest i en computer.

Først fylder man kuvetten med det rene opløsningsmiddel. Lysintensiteten efter passage af det rene opløsningsmiddel kaldes I_0 (figur 94). Apparatet indstilles nu til at vise absorptionen (*absorbansen*) nul, når lyset passerer gennem det rene opløsningsmiddel.



Figur 94. Betydningen af symbolerne I_0 og I.

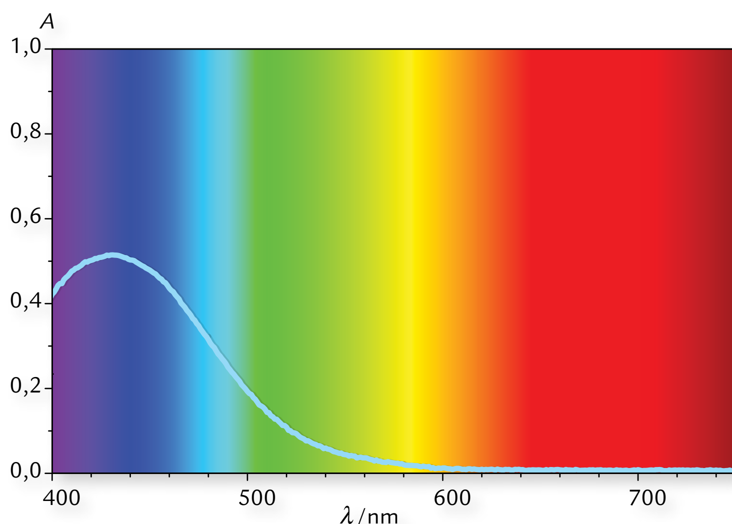
Derefter udskiftes det rene opløsningsmiddel med den opløsning, man skal måle på. Apparatet viser nu opløsningens *absorbans A*, der er defineret således:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

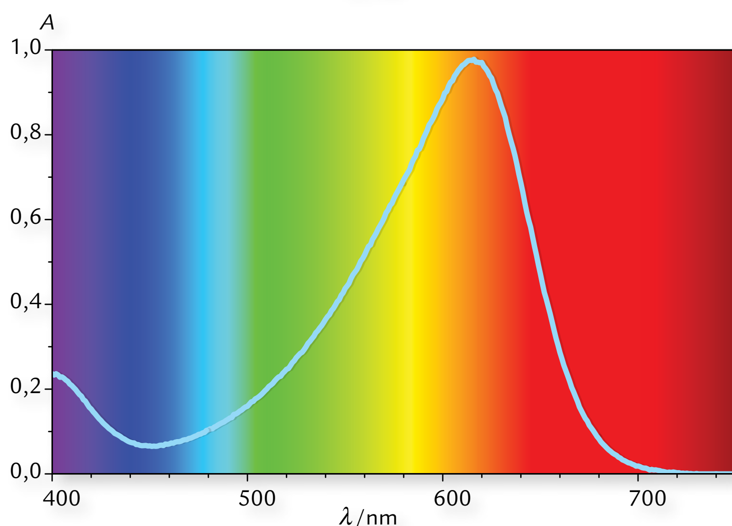
I er lysintensiteten efter passage af opløsningen. Hvis 90 % af lyset absorberes, er I kun 10 % af I_0. Så er brøken lig med 10, og absorbansen bliver lig med 1. Normalt fortynder man sine opløsninger så meget, at absorbansen bliver mindre end 1. Skiftes der bølgelængde, må man gentage proceduren med først nulstilling og derpå måling af absorbansen for den farvede opløsning.

Figur 95 og 96 viser, hvordan absorbansen afhænger af bølgelængden ved målinger i det synlige bølgelængdeområde på en opløsning af bromthymolblåt i sur henholdsvis basisk opløsning.

Jo flere detaljer man ønsker i absorptionsspektret, desto større krav stilles der til lyskilden og især detektorens evne til at måle i et snævert bølgelængdeinterval.



Figur 95. Absorptionsspektrum for bromthymolblåt i stærkt sur opløsning.



Figur 96. Absorptionsspektrum for bromthymolblåt i stærkt basisk opløsning.

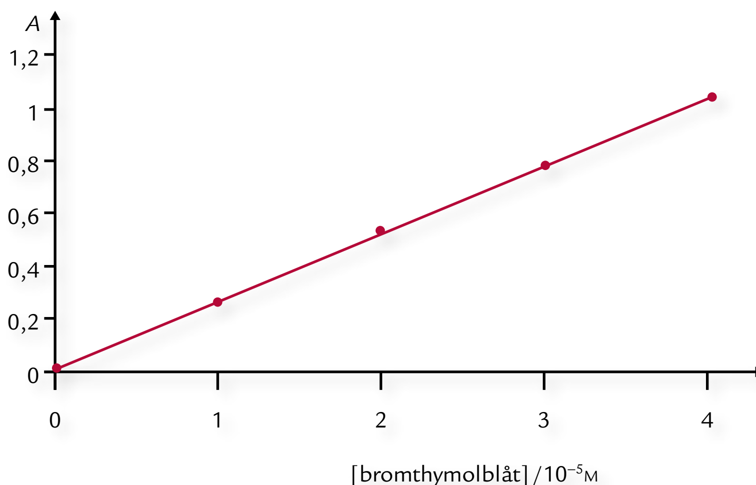
Det er indlysende, at det tager tid, hvis man skal optage et absorptionsspektrum ved manuelt at skulle skifte bølgelængde og nulstille før hver enkelt måling. De fleste moderne spektrofotometre kan betjenes med computer, hvilket gør optagelse og bearbejdning af måleresultater simpelt. Optagelsen af et helt absorptionsspektrum kan ofte klares på få sekunder.

Både figur 95 og 96 viser, at absorbansen afhænger af bølgelængden. Intuitivt er det let at indse, at absorbansen også må afhænge af stofmængdekoncentrationen af det absorberende stof.

Vi undersøger dette nærmere og måler på en række stærkt basiske opløsninger af bromthymolblåt med kendte stofmængdekoncentrationer (kaldes standardopløsninger). Bølgelængden holdes

konstant, og vi vælger den bølgelængde, hvor bromthymolblåt absorberer maksimalt, nemlig 615 nm (se figur 96). Som tidligere nævnt er bromthymolblåt ved høje pH-værdier fuldstændigt omdannet til In^-. På grundlag af målingerne tegnes en *standardkurve*, se figur 97. Målepunkterne viser sig at ligge på en ret linje gennem (0,0), dvs. absorbansen er proportional med den aktuelle stofmængdekoncentration:

$$A = k \cdot [\mathrm{In}^-]$$



Figur 97. Standardkurve for bromthymolblåt i stærkt basisk opløsning. Absorbansen er målt ved 615 nm.

Alle målinger gennemføres i samme kuvette, så lysvejens længde *l* (kuvettens indvendige bredde) er konstant. Hvis man måler med forskellige kuvettebredder, opdager man, at absorbansen også er proportional med lysvejens længde *l*.

Generelt får man følgende vigtige sammenhæng, som kaldes for Lambert-Beers lov:

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [\mathrm{S}] \qquad \textit{Lambert-Beers lov}$$

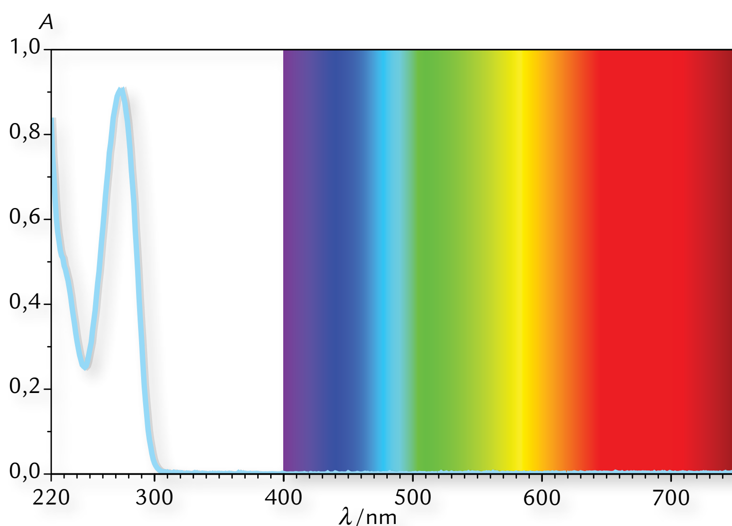
[S] er den aktuelle stofmængdekoncentration af det absorberende stof, *l* er kuvettebredden i cm, og konstanten ε_λ kaldes *den molare ekstinktionskoefficient* (den molare absorptionskoefficient), der som regel angives med enheden $\mathrm{M}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$. ε_λ afhænger af bølgelængden og det absorberende stof. Lambert-Beers lov siger generelt, at ved fastholdt bølgelængde er absorbansen proportional med lysvejens længde og med den aktuelle stofmængdekoncentration af den absorberende partikel (molekyle eller ion). *Loven gælder kun ved rela-*

tivt små koncentrationer. Lambert-Beers lov gælder selvfølgelig også i det ultraviolette og det infrarøde område.

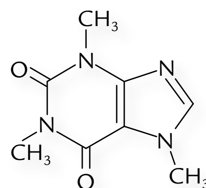
Når man skal bestemme en ukendt koncentration ved spektrofotometri, anvender man en bestemt kuvettebredde. Først måler man på en serie standardopløsninger af det pågældende stof med kendte koncentrationer og tegner en standardkurve, jævnfør figur 97. Derefter måles absorbansen for den »ukendte« opløsning, hvorefter dens koncentration beregnes ud fra standardkurven.

Et simpelt spektrofotometer kan kun bruges til målinger i det synlige bølgelængdeområde, men farveløse stoffer absorberer ikke synligt lys. Hvis man skal måle på et farveløst stof, kan man prøve at købe et noget dyrere spektrofotometer, som ikke blot kan bruges i det synlige område, men også et stykke ned i det ultraviolette område. Der kræves også en speciel kuvette, der ikke absorberer ultraviolet lys. Man bruger kuvetter af kvarts, som er siliciumdioxid (SiO_2) med en krystalstruktur, der tillader ultraviolet lys at passere.

Man kan måle på et farveløst stof, hvis det har en veldefineret absorptionstop i det ultraviolette område. Som eksempel viser figur 98 absorptionsspektret for coffein (opløst i vand). Hvis man skal måle på coffeinopløsninger, er det passende at vælge bølgelængden 273 nm.

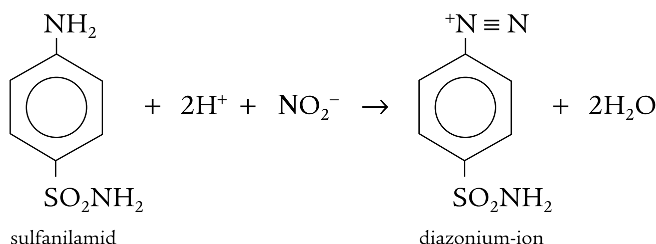


Figur 98. Absorptionsspektrum for en vandig opløsning af coffein. Herunder strukturformel for coffein.

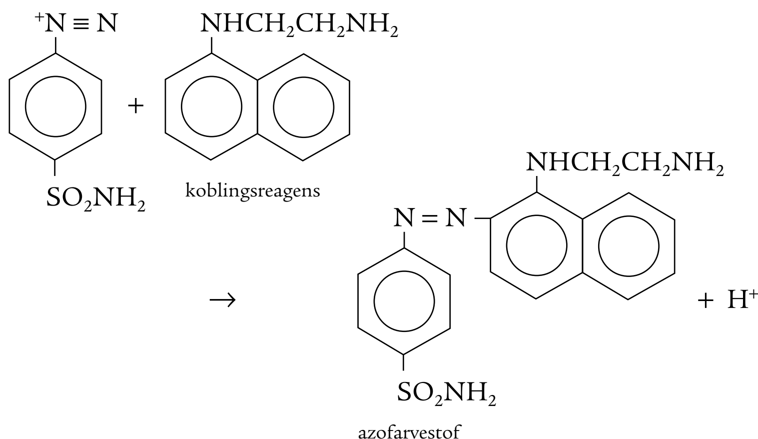


Man har en anden mulighed, hvis man skal måle på et farveløst stof. Man kan undersøge, om det er muligt at omdanne det farveløse stof kvantitativt (fuldstændigt) til et farvet stof, som man kan

måle på i det synlige område. Som eksempel vil vi se på, hvordan man bærer sig ad, når man skal måle på den farveløse ion nitrit. Man udnytter, at NO_2^--ioner i sur opløsning reagerer med aromatiske primære aminer, hvorved der dannes en *diazonium-ion*. Som regel anvender man aminen sulfanilamid:



Derefter tilsættes et stof, som kaldes *koblingsreagenset*. Det reagerer med diazonium-ionen, hvorved der dannes et rødviolet såkaldt *azofarvestof*:



Et azofarvestof indeholder azogruppen –N=N– mellem to aromatiske ringe. NO_2^--ionerne omdannes kvantitativt til azofarvestoffet. Som sædvanlig laves først en standardkurve ved måling på opløsninger med kendt nitritkoncentration, hvorefter man kan bestemme nitritkoncentrationer i »ukendte« opløsninger.

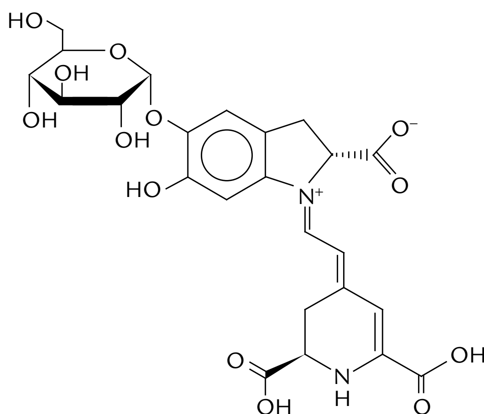
Azofarvestoffer er i øvrigt en stor og meget vigtig gruppe af syntetiske farvestoffer, der finder anvendelse til blandt andet tekstilfarvning og trykfarver. Desuden har en del azofarvestoffer fundet anvendelse til farvning af levnedsmidler, hvilket må betragtes som problematisk, da de anses for at være allergifremkaldende og er mistænkt for bl.a. at kunne gøre børn hyperaktive. Brugen af azofarvestoffer i levnedsmidler er stærkt på retur i Europa.

OPGAVE

139. Betragt figur 95 og figur 96 (side 185) med absorptionspektrene for bromthymolblåt i stærkt sur opløsning og i stærkt basisk opløsning. Forklar ud fra spektrene, hvilken farve bromthymolblåt har i henholdsvis stærkt sur og stærkt basisk opløsning.

140. Lambert-Beers lov gælder ved alle bølgelængder. Betragt figur 96 side 185 med absorptionsspektret af bromthymolblåt i stærkt basisk opløsning. Hvis man skal lave en standardkurve for bromthymolblåt, vil man normalt vælge at benytte den bølgelængde, hvor absorbansen er maximal, som i det viste eksempel er ved 615 nm. Hvorfor gør man det? Hvorfor er det brugbart, men mindre hensigtsmæssigt, at vælge at måle ved fx 450 nm eller ved 560 nm? (Argumenter ud fra figur 96).

141. Rødbedefarvestoffet betanin er rødviolet i fast form, men giver i vandig opløsning en lysende rød farve. Figur 99 viser strukturformlen for betanin.





Figur 99. Strukturformlen for betanin, som bl.a. benyttes i røde sodavand.

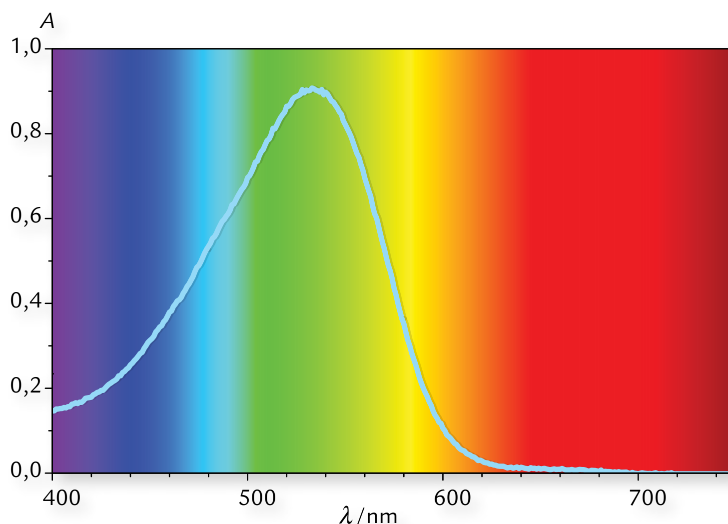
Et absorptionsspektrum for en vandig opløsning af betanin har absorptionsmaksimum ved 534 nm (figur 100 på næste side). Der fremstilles en serie opløsninger af betanin i vand med kendte stofmængdekoncentrationer. Efter nulstilling af spektrofotometret måles opløsningernes absorbans ved 534 nm i en kuvette med den indvendige bredde 1,00 cm. Målingerne giver sammenhørende værdier af den aktuelle stofmængdekoncentration af betanin og absorbansen som vist i tabel 22.

a) Tegn standardkurven. Er målingerne i overensstemmelse med Lambert-Beers lov?

b) Bestem ekstinktionskoefficienten ved 534 nm for betanin opløst i vand.

[betanin]	*A*
0,00 M	0,000
$1{,}00 \cdot 10^{-6}$ M	0,060
$2{,}00 \cdot 10^{-6}$ M	0,120
$4{,}00 \cdot 10^{-6}$ M	0,225
$6{,}00 \cdot 10^{-6}$ M	0,344
$8{,}00 \cdot 10^{-6}$ M	0,455
$1{,}00 \cdot 10^{-5}$ M	0,580

Tabel 22. Målt absorbans ved forskellige aktuelle stofmængdekoncentrationer af betanin.



Figur 100. Absorptionsspektrum for en vandig opløsning af betanin.

c) Med de samme forsøgsbetingelser måles derefter absorbansen for en rød sodavand. Det fremgår af sodavandens etiket, at den kun indeholder farvestoffet betanin. Sodavandens absorbans måles til 0,385. Bestem den aktuelle stofmængdekoncentration af betanin i sodavanden.

d) Beregn sodavandens betaninindhold i enheden mg/L.

Opsamling

Test din viden om stofklasser i den organiske kemi. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B5a

karakteristisk gruppe	stofklasse	hydroxyforbindelser
primær/sekundær/ tertiær alkohol	oxoforbindelse	carboxylsyre
ester	amin	hydrogenbinding
kondensation	hydrolyse	konjugerede dobbeltbindinger
chromofor gruppe	absorptionsspektrum	Lambert-Beers lov

Du skal nu være i stand til:

1. at tegne strukturformler for eksempler på molekyler tilhørende stofklasserne alkoholer, aldehyder, ketoner, carboxylsyrer, estere og aminer – samt at markere og navngive de karakteristiske grupper i molekylerne;



Notatark B5b

2. at navngive eksempler på molekyler tilhørende stofklasserne alkoholer, aldehyder, ketoner, carboxylsyrer, estere og aminer. Navngiv fx eksemplerne fra 1;
3. at forklare, hvordan man navngiver organiske molekyler, der indeholder en eller flere karakteristiske grupper;
4. at gøre rede for, hvad der forstås ved hydrogenbindinger, og hvilken betydning de har for stoffernes fysiske egenskaber;
5. at forklare, hvilke typer alkoholer og oxoforbindelser der kan oxideres under milde reaktionsomstændigheder, og gøre rede for, hvilke produkter der dannes ved en sådan oxidation;
6. at forklare med ord, hvad man forstår ved en kondensationsreaktion og en hydrolysereaktion, samt at skrive eksempler på reaktionsskemaer for begge;
7. at forklare, hvilke oplysninger man kan få om et organisk stofs opbygning ved at udføre eksperimentelle undersøgelser med a) et mildt oxidationsmiddel (fx dichromat i sur opløsning), b) en opløsning af 2,4-dinitrophenylhydrazin, c) Tollens reagens og d) universalindikatorpapir;
8. at forklare, hvad der forstås ved konjugerede dobbeltbindinger, og hvilken betydning disse samt chromofore henholdsvis auxochrome grupper har for dannelse af farvede stoffer;
9. at forklare sammenhængen mellem de fysiske størrelser i Lambert-Beers lov;
10. at forklare, hvordan man kan bestemme koncentrationen af et farvet stof i en opløsning ved en spektrofotometrisk analyse.

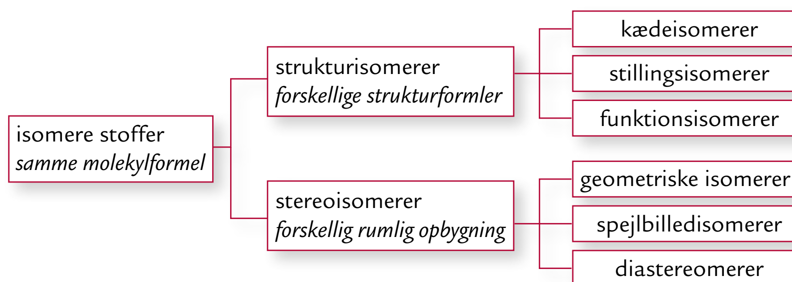
6 Isomeri



Boblegummi er et specielt elastisk tyggegummi og fås i et væld af farve- og smagsvarianter. Det består af forskellige organiske stoffer, bl.a. gummibase, farve- og aromastoffer. Aroma skyldes mindre molekyler, hvis tredimensionale struktur og polaritet har altafgørende betydning for det samlede smags- og duftindtryk.

Isomeri

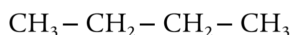
To forskellige stoffer er isomere, hvis de har samme molekylformel. Man skelner mellem forskellige former for isomeri:



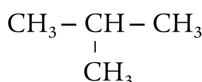
Det fremgår af denne skematiske oversigt, at der er to hovedtyper af isomeri, nemlig *strukturisomeri* og *stereoisomeri*.

Strukturisomeri

To strukturisomere stoffer har forskellige strukturformler, dvs. atomerne er bundet sammen i *forskellig rækkefølge* i de to stoffer, fx:

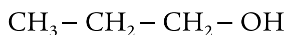


butan

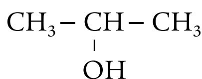


2-methylpropan

Vi har her et eksempel på den form for strukturisomeri, som kaldes *kædeisomeri*, da carbonkæden er forskellig i de to stoffer. Derefter tager vi et eksempel på *stillingsisomeri*:

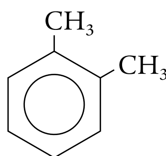


propan-1-ol

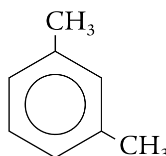


propan-2-ol

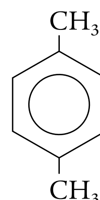
De to stoffer har samme carbonkæde, men OH-gruppen sidder i forskellige positioner i de to molekyler. Hvis man har to »substituenter« på en benzenring, bliver der tre stillingsisomerer, fx:



1,2-dimethylbenzen
ortho-dimethylbenzen



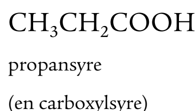
1,3-dimethylbenzen
meta-dimethylbenzen



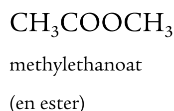
1,4-dimethylbenzen
para-dimethylbenzen

Forstavelserne *ortho*-, *meta*- og *para*- bruges generelt om 1,2-, 1,3- og 1,4-forbindelser afledt af benzen. Som regel forkortes disse forstavelser til *o*-, *m*- og *p*-, så man fx kan skrive *p*-dichlorbenzen, *m*-chlormethylbenzen, *o*-hydroxybenzaldehyd osv.

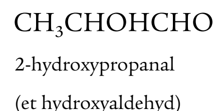
Til sidst skal vi se et eksempel på *funktionsisomeri*. Her indeholder isomererne forskellige karakteristiske (funktionelle) grupper og tilhører derfor forskellige stofklasser, fx:



CH_3CH_2COOH
propansyre
(en carboxylsyre)



CH_3COOCH_3
methylethanoat
(en ester)



$CH_3CHOHCHO$
2-hydroxypropanal
(et hydroxyaldehyd)

I alle tre tilfælde er molekylformlen $C_3H_6O_2$.

To strukturisomere stoffer har forskellige fysiske og kemiske egenskaber. Specielt kan der være stor forskel på de to stoffers egenskaber, hvis der er tale om funktionsisomeri.

OPGAVE

142. Tegn strukturformler og navngiv samtlige strukturisomerer med molekylformlen $C_3H_5Cl_3$. Hvilken type strukturisomeri er der tale om?

143. Herover er der angivet tre eksempler på funktionsisomeri, hvor molekylformlen i alle tilfælde er $C_3H_6O_2$. Tegn strukturformlerne for nogle andre isomerer end de tre viste. Hvilke stofklasser tilhører de tegnede molekyler?

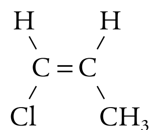
144. Det smertestillende stof paracetamol (kendt fra Panodil) er et amid, som fremstilles ved kondensation af ethansyre med *p*-aminophenol. Skriv reaktionsskemaet med strukturformler for denne kondensationsproces.

Stereoisomeri

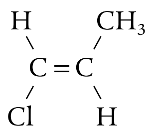
To *stereoisomere* stoffer har samme strukturformel, dvs. samme atomrækkefølge, men de to stoffers molekyler har *forskellig rumlig opbygning*. Vi ser først på den form for stereoisomeri, som kaldes *geometrisk isomeri*.

Geometrisk isomeri

Geometrisk isomeri skyldes den fastlåste struktur ved en dobbeltbinding eller ved en ring. Geometrisk isomeri kaldes også *cis-trans*-isomeri (jævnfør *Basiskemi C* side 133). Første eksempel er isomeri ved en dobbeltbinding:



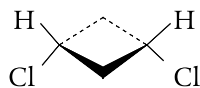
cis-1-chlorpropen



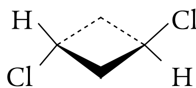
trans-1-chlorpropen

Cis-forbindelser har to ens grupper (her to hydrogenatomer) placeret på samme side af dobbeltbindingen, mens *trans*-forbindelser har de to ens grupper placeret på hver sin side af dobbeltbindingen, så de er tværs over for hinanden. I begge stoffer sidder atomerne i rækkefølgen $CHCl{=}CH{-}CH_3$, så der er *ikke* tale om strukturisomeri. Forskellen ligger i de to molekylers rumlige opbygning, men strengt taget er denne form for stereoisomeri ikke så forskellig fra strukturisomeri.

De to stoffer er forskellige, fordi der er en fastlåst struktur ved de dobbeltbundne C-atomer. Der er ikke drejelighed omkring en dobbeltbinding. Man har en tilsvarende fastlåst struktur ved C-atomer, som sidder i en ring, fx:



cis-1,3-dichlorcyclobutan



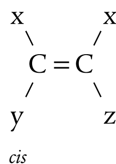
trans-1,3-dichlorcyclobutan

For at få overskuelige formler betegner vi nu blot substituenterne med de små bogstaver x, y, z osv. I *cis*-forbindelsen sidder ens substituenter på samme side af dobbeltbindingen (ringen):

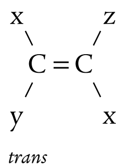
høj prioritet
- I
- Br
- Cl
- SH
- F
- OCH_3
- OH
- NH_2
- CH_2SH
- $COOCH_3$
- COOH
- $COCH_3$
- CHO
- CH_2OH
- $CH_2CH_2CH_3$
- CH_2CH_3
- CH_3
- H

lav prioritet

Tabel 23. Prioriteringsrækkefølge.



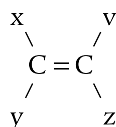
cis

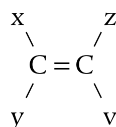


trans

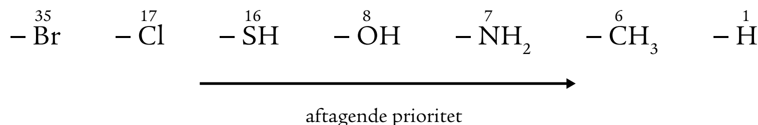
y og z må gerne være ens, men der er *ikke cis-trans*-isomeri, hvis x og y eller x og z er identiske.

Hvis alle fire substituenter er forskellige, er der stadig to isomere stoffer:

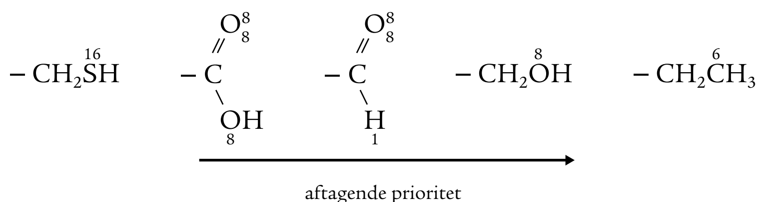




Her kan vi ikke bruge betegnelserne *cis* og *trans*. For at kunne navngive denne type forbindelser har man indført et *Z*,*E*-system. Det bygger på en prioriteringsrækkefølge for atomer og atomgrupper, se tabel 23. Rækkefølgen bestemmes af atomnummeret for *første* atom, dvs. det atom, som bindingen udgår fra:



Hvis grupperne har samme atom på første plads, ser man på næste atom osv. Grupperne nedenfor har alle et C-atom på første plads:

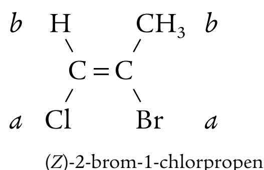


Der er kun anført de atomnumre, som er afgørende for placeringen i rækkefølgen. Da grupperne alle har et C-atom på første plads, skal vi se på de atomer, der er bundet til C-atomet. Her er det S, der har det største atomnummer, så $-CH_2SH$ har højest prioritet.

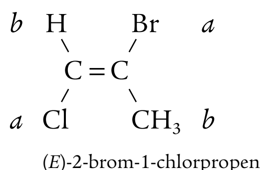
Derefter kommer de tre grupper med O-atomer. Der står to 8-taller ved de dobbeltbundne O-atomer, idet et dobbeltbundet atom tæller som to enkeltbundne atomer af den pågældende slags.

Herefter er det klart, at carboxylgruppen kommer før aldehydgruppen, så kommer den primære alkoholgruppe, og ethylgruppen afslutter rækken.

Vi kan nu anvende prioriteringsrækkefølgen til at give nedenstående forbindelser navne. Til hvert af de to dobbeltbundne carbonatomer er der bundet to forskellige substituenter. Den højest prioriterede af de to substituenter mærkes med et *a* og den lavest prioriterede med et *b*:



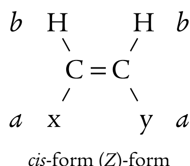
(*Z*)-2-brom-1-chlorpropen



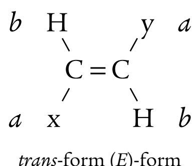
(*E*)-2-brom-1-chlorpropen

Hvis de to *a*'er (og *b*'er) sidder på samme side af dobbeltbindingen, er det en *Z*-form. Hvis *a*'erne (og *b*'erne) sidder på hver sin side af dobbeltbindingen, er det en *E*-form. *Z* og *E* kommer fra tysk *Zusammen* og *Entgegen*.

Hvis der sidder et H-atom på hvert af de dobbeltbundne C-atomer, vil H-atomerne altid have lavest prioritet:



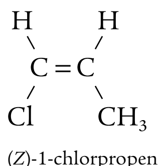
cis-form (*Z*)-form



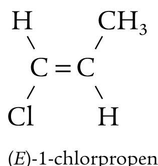
trans-form (*E*)-form

I dette tilfælde vil *cis*-formen altid være en *Z*-form og *trans*-formen tilsvarende en *E*-form.

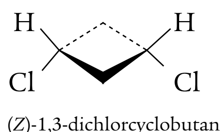
Hvis vi vender tilbage til de fire stoffer, der indledte afsnittet, kan man nu se, at deres *Z*- og *E*-navne er:



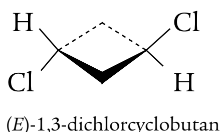
(*Z*)-1-chlorpropen



(*E*)-1-chlorpropen



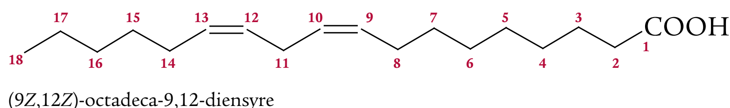
(*Z*)-1,3-dichlorcyclobutan



(*E*)-1,3-dichlorcyclobutan

Hvis betegnelserne *cis* og *trans* går på andre grupper end H-atomer, kan man ikke være sikker på, at *cis* svarer til *Z* og *trans* til *E*.

Hvis der er flere dobbeltbindinger i et molekyle, må man for hver dobbeltbinding angive, om der er tale om en *Z*- eller en *E*-form. Systemet fremgår af nedenstående eksempel:



(9*Z*,12*Z*)-octadeca-9,12-diensyre

OPGAVE

145. I hvilke af følgende tilfælde er der mulighed for geometrisk isomeri:

a) 1,1-dichlorpropen

b) 2-methylhex-2-en

c) 3-methylhex-2-en?

146. But-2-endisyre findes både som en *cis*- og en *trans*-form.

a) Tegn strukturformlerne for *cis*-but-2-endisyre (maleinsyre) og *trans*-but-2-endisyre (fumarsyre).

b) Angiv de to syrers navne ved hjælp af Z,*E*-notationen.

147. Herover er angivet navn og strukturformel for (9*Z*,12*Z*)-octadeca-9,12-diensyre.

a) Gør rede for, om der er tale om *cis*- eller *trans*-form ved de to dobbeltbindinger.

b) Gør rede for, at der er tale om *Z*-form ved begge dobbeltbindinger.

c) Argumentér for, at det viste molekyle har det systematiske navn (9*Z*,12*Z*)-octadeca-9,12-diensyre.

148. Der findes forskellige hexadiener.

a) Hvor mange geometrisk isomere former er der af hexa-2,4-dien?

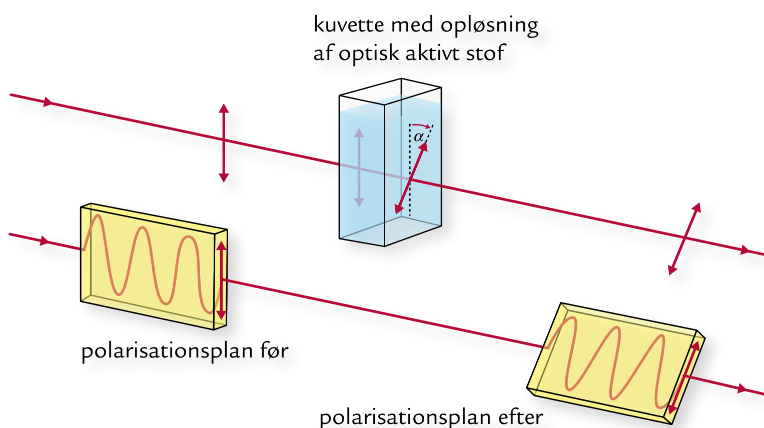
b) Angiv ved de tegnede strukturformlers dobbeltbindinger, om der er tale om *Z*- eller *E*-former.

c) Giv navne til de tegnede hexa-2,4-diener.

149. *Cis*-1,2-dichlorethen har kogepunktet 60 °C, mens *trans*-1,2-dichlorethen koger ved 48 °C. Prøv at forklare, at *cis*-forbindelsen har højest kogepunkt.

Optisk aktivitet

Et stof kaldes *optisk aktivt*, hvis en opløsning af stoffet *drejer* polarisationsplanet for såkaldt *planpolariseret lys*, se figur 101. Planpolariseret lys kan beskrives som en lysbølge med en bestemt »svingningsretning«. På figuren er svingningsretningen vist med en dobbeltpil. Figuren viser en højredrejning, og drejningsvinklen er kaldt α. En *højredrejning* er en drejning *med uret* (set forfra).



Figur 101. En opløsning af et optisk aktivt stof drejer lysets polarisationsplan. Figuren viser en drejning mod højre.

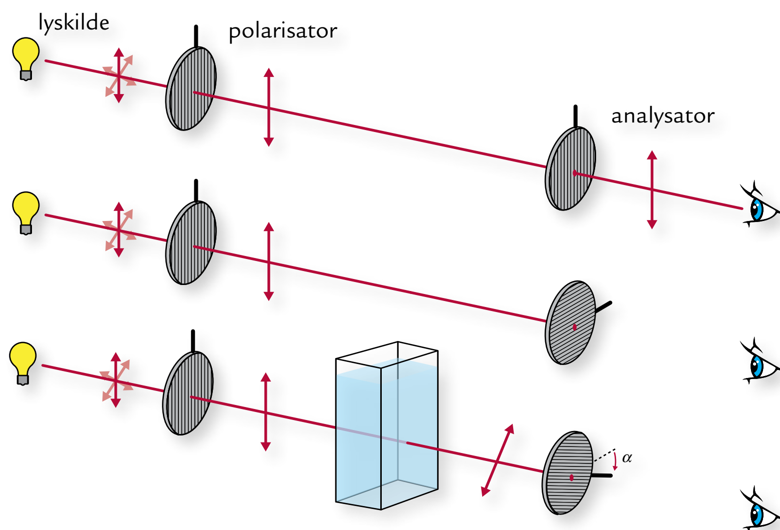
Mange naturstoffer er optisk aktive. Fx er almindeligt sukker optisk aktivt, og sukker er højredrejende. Glucose (druesukker) og fructose (frugtsukker) er også optisk aktive. En opløsning af glucose er højredrejende, mens en opløsning af fructose er venstredrejende.

En almindelig lyskilde udsender upolariseret lys, dvs. svingningsretningen varierer helt tilfældigt. Et *polarisationsfilter* har en bestemt gennemgangsretning. Lys, som har passeret gennem et polarisationsfilter, er planpolariseret med gennemgangsretningen som svingningsretning. Polarisationsfiltre (polaroid) anvendes i visse typer solbriller.

En opløsnings drejning af planpolariseret lys kan måles i et apparat, som kaldes et *polarimeter*. Forsøget på figur 102 viser princippet i et polarimeter. Polarimetret indeholder to polarisationsfiltre, som kaldes *polarisatoren* og *analysatoren*.

Polarisatoren omdanner det upolariserede lys fra lyskilden til planpolariseret lys, som passerer gennem analysatoren, hvis dennes gennemgangsretning er parallel med polarisatorens (øverste del af figur 102). Drejer man analysatoren væk fra denne stilling, passerer der mindre og mindre lys igennem. Når de to gennem-

gangsretninger er vinkelret på hinanden, passerer der slet ikke noget af lyset gennem analysatoren (midterste del af figur 102. I denne stilling er der »mørke« bag analysatoren.



Figur 102. Figuren viser, hvordan man kan måle drejningsvinklen.

Hvis man derefter placerer en kuvette med en opløsning af et optisk aktivt stof i strålegangen som vist på nederste del af figur 102, passerer der atter noget lys gennem analysatoren. Det er, fordi opløsningen drejer lysets polarisationsplan. Man kan måle drejningen ved at dreje analysatoren, indtil der igen er mørke bag den, hvorefter drejningsvinklen α aflæses på en gradskala på analysatoren.

Drejningsvinklen afhænger naturligvis af, hvilket optisk aktivt stof opløsningen indeholder. Drejningsvinklen α er proportional med stoffets koncentration c målt i g/mL og med længden af lysvejen l gennem opløsningen, hvor længden af lysvejen måles i decimeter (dm). Den formel, man kan opstille, er:

$$\alpha = [\alpha]_{\mathrm{D}}^{t} \cdot l \cdot c$$

Proportionalitetskonstanten $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{t}$ kaldes for den specifikke drejning ved temperaturen t, D'et står for gult lys fra natrium med bølgelængden 589 nm. Den specifikke drejning vil ofte være tabellagt ved 20 °C, og derfor vil konstanten være noteret som $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20}$. Enheden for konstanten er $° \cdot dm^{-1} \cdot (g/mL)^{-1}$.

Drejningsvinklen α angives med fortegn. Fx er $\alpha = +15°$ en højredrejning på 15°, mens $\alpha = -25°$ er en venstredrejning på 25°.

Man kan lave forsøget, som er vist på figur 102, med en ret koncentreret sukkeropløsning. Det er bekvemt at anvende en laser som lyskilde (man må naturligvis ikke se direkte ind i en laserstråle).

Det er utænkeligt, at symmetriske molekyler kan dreje polarisationsplanet i én bestemt retning. Et optisk aktivt stof må bestå af molekyler, som på en eller anden måde er usymmetriske. I næste afsnit afsløres det, at optisk aktivitet optræder i tilknytning til den form for stereoisomeri, som kaldes *spejlbilledisomeri*.

OPGAVE

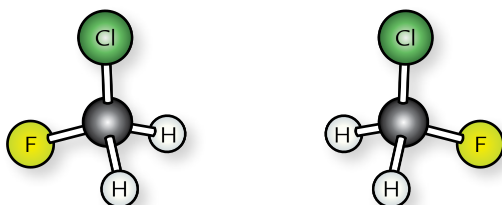
150. Saccharose (almindeligt sukker) har den specifikke drejning $[\alpha]_D^{20} = 66{,}37\ ° \cdot dm^{-1} \cdot (g/mL)^{-1}$.

a) 2,0 g saccharose opløses i demineraliseret vand til man har 100 mL, og opløsningen hældes derpå i en beholder, der er så lang, at lysvejen bliver 20 cm. Beregn drejningsvinklen for opløsningen.

b) Et tilsvarende forsøg udføres, og man måler drejningsvinklen til at være 9,3°. Beregn koncentrationen i mg/L af saccharose i opløsningen.

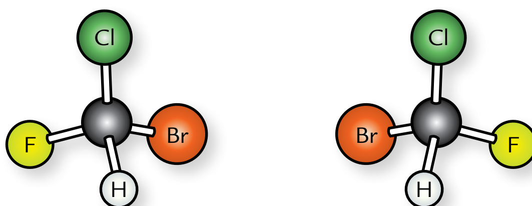
Spejlbilledisomeri (optisk isomeri)

På figur 103 ses to molekylmodeller af chlorfluormethan, CH_2ClF. De to modeller er anbragt, så de er hinandens spejlbilleder. Ved at dreje den ene model ca. en halv omgang omkring C–Cl-bindingen kan man se, at den helt svarer til den anden model. De to modeller kan bringes til at »dække« hinanden; der er tale om to helt ens molekylmodeller.



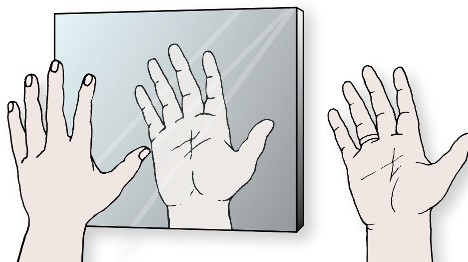
Figur 103. To molekyler CH_2ClF er anbragt, så de er hinandens spejlbilleder. De to molekyler er helt ens.

Betragter vi i stedet bromchlorfluormethan, CHBrClF, bliver forholdene helt anderledes (figur 104).



Figur 104. To molekylmodeller af CHBrClF. Uanset hvordan man vender og drejer modellerne, kan de ikke bringes til at dække hinanden.

Her kan de to modeller *ikke* bringes til at dække hinanden. Modellerne svarer til to *spejlbilledisomere* former af bromchlorfluormethan. De to spejlbilledisomere former forholder sig til hinanden som højre hånd til venstre hånd. De to hænder er ikke ens, men de er hinandens spejlbilleder, se figur 105.



Figur 105. Højre hånd og venstre hånd er (næsten) hinandens spejlbilleder.

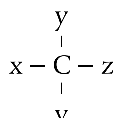
I stedet for spejlbilledisomeri kan man møde betegnelsen chiralitet. Chiral kommer af det græske ord *cheiros*, som betyder hånd, og chiralitet hentyder netop til det forhold, at højre og venstre hånd er hinandens spejlbilleder.

Hvis et molekyle er forskelligt fra sit spejlbillede, eksisterer der to spejlbilledisomere former af stoffet. Bindingslængder, bindingsvinkler m.m. er helt ens i to molekyler, som er spejlbilleder af hinanden. To spejlbilledisomere former har derfor samme smeltepunkt, samme kogepunkt, samme opløselighed osv.

Derimod opfører de to spejlbilledisomere former sig forskelligt over for planpolariseret lys. Den ene isomer er højredrejende, og den anden er lige så kraftigt venstredrejende. Hver for sig er de altså *optisk aktive*. En blanding, som indeholder lige store mængder af de to spejlbilledisomerer, er naturligvis ikke optisk aktiv. En sådan blanding kaldes en *racemisk* blanding.

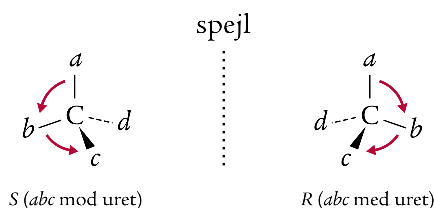
Optisk aktivitet træffes kun i forbindelse med spejlbilledisomeri. Hvis et molekyle er identisk med sit spejlbillede, er det pågældende stof ikke optisk aktivt. Spejlbilledisomeri kaldes også *optisk isomeri*.

Der er flere forskellige molekylopbygninger, som medfører spejlbilledisomeri. Vi vil nøjes med at omtale, at der bliver tale om spejlbilledisomeri, hvis strukturformlen indeholder et *asymmetrisk carbonatom*. Det er et carbonatom, hvortil der er bundet *fire forskellige* atomer eller atomgrupper:



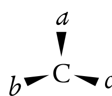
Carbonatomet i CHBrClF (figur 104) er asymmetrisk. Derimod er carbonatomet i CH_2ClF (figur 103) ikke asymmetrisk, idet to af carbonatomets bindinger går til H-atomer. Et asymmetrisk carbonatom betegnes også som et *chiralt center*.

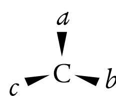
Den rumlige struktur omkring et asymmetrisk C-atom angives med et *R*,*S*-system. Det bygger på prioritetsrækkefølgen i tabel 23 side 196. De fire grupper, der er bundet til det asymmetriske C-atom, betegnes med *a*, *b*, *c* og *d* efter aftagende prioritet. Der tegnes rumlige formler for de to spejlbilledisomerer med den lavest prioriterede gruppe, *d*, bort fra iagttageren:



Den punkterede linje angiver placeringen af et tænkt spejl. Opbygningen omkring det asymmetriske C-atom betegnes *R*, hvis prioritetsrækkefølgen *abc* er »højre om« (med uret). I den anden isomer er *abc* »venstre om« (mod uret), og denne opbygning kaldes *S*. Betegnelserne *S* og *R* kommer fra de latinske ord *sinister* (venstre) og *rectus*, der egentlig betyder lige, men anvendes her i betydningen *højre*, jævnfør det engelske ord *right*.

Hvis man forestiller sig, at man drejer de to ovenstående strukturer så meget, at den lavest prioriterede gruppe, *d*, vender bort fra iagttageren, vil gruppe *d* – som vender bort fra iagttageren – blive helt skjult bag C-atomet, og man vil nu se den rumlige struktur således:





S (*abc* mod uret) *R* (*abc* med uret)

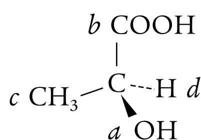
Som konkret eksempel på brugen af *R,S*-systemet vil vi bruge det stof, som har trivialnavnet mælkesyre:



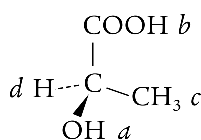
2-hydroxypropansyre (mælkesyre)

Der er bundet fire forskellige grupper til det midterste C-atom, nemlig et hydrogenatom, en hydroxygruppe, en methylgruppe og en carboxylgruppe. Det midterste C-atom er altså asymmetrisk, og det kan man markere med en stjerne som vist i formlen.

På grund af det asymmetriske C-atom er der to spejlbilledisomere former af 2-hydroxypropansyre. H-atomet tegnes bagud, da det har lavest prioritet:



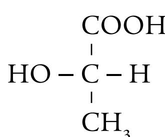
(*S*)-2-hydroxypropansyre



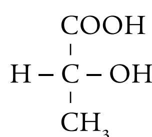
(*R*)-2-hydroxypropansyre

De tre andre grupper har prioritetsrækkefølgen OH, COOH og CH_3, som angivet med *a*, *b* og *c*. Hvis *abc* er med uret, er der *R*-struktur omkring det asymmetriske C-atom.

Man kan angive de to spejlbilledisomerers rumlige opbygning ved at skrive formlerne som en såkaldt *fischerprojektion*, der er en bestemt måde at gengive tredimensionelle opbygninger på todimensionelt:

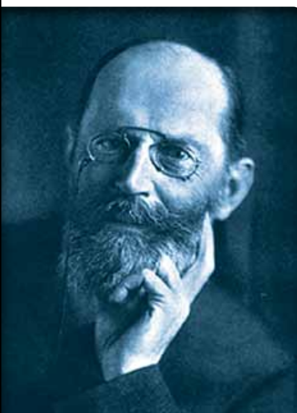


(*S*)-2-hydroxypropansyre



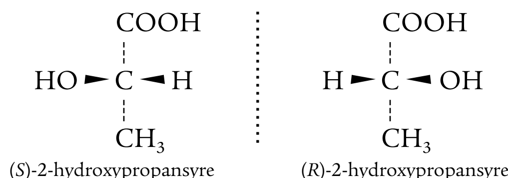
(*R*)-2-hydroxypropansyre

En fischerprojektion skrives normalt med carbonkæden lodret. Man skal tænke sig, at det asymmetriske carbonatom er placeret i



Emil Fischer
1852-1919
Tysk kemiker, som i 1891 indførte den skrivemåde, som kaldes en *fischerprojektion*. Han studerede carbohydraternes (kulhydraternes) kemi, specielt molekylernes rumlige opbygning. Tildelt nobelprisen i kemi 1902.

papirets plan. Bindinger, som tegnes ud fra carbonatomet i vandret retning, tænkes at gå frem foran papirets plan, mens de lodrette bindinger går bag papirets plan:



(*S*)-2-hydroxypropansyre (*R*)-2-hydroxypropansyre

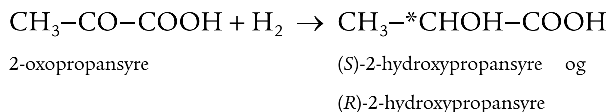
De anførte fischerprojektioner svarer altså til, at man ser ind mod det asymmetriske carbonatom fra den side, hvor H-atomet og OH-gruppen befinder sig. Molekylet skal drejes således, at bindingerne til H og OH går fremad i vandret retning.

De to spejlbilledisomere mælkesyremolekyler drejer lysets polarisationsplan i hver sin retning. Ved komplicerede fysiske metoder har man fundet ud af, at en opløsning af (*S*)-2-hydroxypropansyre er højredrejende, og en opløsning af (*R*)-2-hydroxypropansyre er venstredrejende. Bemærk, at der ikke er nogen entydig sammenhæng mellem *R*,*S*-notationen og drejningsretningen.

Bortset fra drejningen af lysets polarisationsplan er der ikke forskel på de to spejlbilledisomere stoffers fysiske egenskaber. De har samme smeltepunkt, vandopløselighed osv.

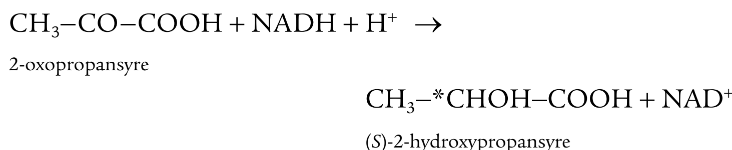
Kemisk set opfører de sig også ens, fx har de præcis samme syrestyrke. De to spejlbilledisomerer har dog kun identiske egenskaber, når der er tale om reaktioner med andre stoffer, som *ikke* udviser spejlbilledisomeri. Man kan sige, at de to spejlbilledisomere stoffer reagerer ens over for »symmetriske påvirkninger«.

Ved mange kemiske reaktioner dannes der et asymmetrisk carbonatom. Som eksempel kan vi tænke os, at vi reducerer 2-oxopropansyre med dihydrogen:



Når man laver en sådan reaktion i laboratoriet, er reaktionsbetingelserne helt symmetriske, og der dannes derfor præcis lige meget af *R*-formen og *S*-formen. Denne reaktionsblanding kaldes for en *racemisk* blanding, og den er altså *ikke* optisk aktiv.

Reduktionen af 2-oxopropansyre (pyrodruesyre) til 2-hydroxypropansyre (mælkesyre) sker også i vores organisme, nemlig i hårdt arbejdende muskler, som ikke får tilført tilstrækkelige mængder dioxygen. I organismen er reduktionsmidlet en kompliceret opbygget forbindelse, som forkortes NADH:



$$CH_3{-}CO{-}COOH + NADH + H^+ \rightarrow CH_3{-}{}^*CHOH{-}COOH + NAD^+$$

2-oxopropansyre → (*S*)-2-hydroxypropansyre

Her dannes kun *S*-formen. Der er nemlig tale om usymmetriske reaktionsbetingelser, idet både NADH og det enzym, som katalyserer processen, er optisk aktive. Man skal forestille sig, at reaktionsdeltagerne i reaktionsøjeblikket fastholdes på det usymmetriske enzyms overflade på en ganske bestemt måde, så kun den ene af de to spejlbilledisomere former dannes.

En sukkerroe laver sukkermolekyler ud fra de symmetriske stoffer CO_2 og H_2O (fotosyntese). Sukkermolekylet har sammensætningen $C_{12}H_{22}O_{11}$. Hele 9 af de 12 C-atomer er asymmetriske, og der er i sukkermolekylet en helt bestemt rumlig opbygning omkring hvert enkelt af disse C-atomer.

OPGAVE

151. Tegn strukturformler for følgende stoffer, og markér eventuelle asymmetriske carbonatomer med en stjerne:

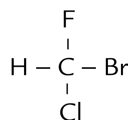
a) 1,2-dichlorpropan
b) 1,3-dichlorpropan
c) 1,2,3-trichlorpropan
d) 2,3-dichlorpropan-1-ol.

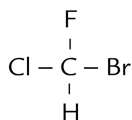
152. Tegn strukturformlen for den simpleste alkan med et asymmetrisk carbonatom.

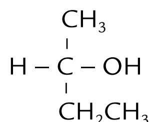
153. Tegn strukturformlen for 4-chlorpent-2-en.
Hvor mange stereoisomerer bliver der?

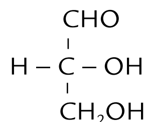
154. Byg med udgangspunkt i fischerprojektionerne modeller af (*S*)-2-hydroxypropansyre og (*R*)-2-hydroxypropansyre. Undersøg, om de to modeller er hinandens spejlbilleder.

155. Det kan være en god idé at bygge en model af molekylet, når man skal finde ud af, om en given fischerprojektion er en *R*-form eller en *S*-form. Navngiv stofferne med følgende fischerprojektioner efter *R*,*S*-systemet:





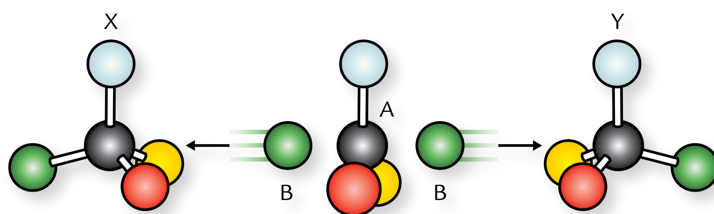




Asymmetrisk syntese

I levende organismer vil der ved en reaktion, hvor der fremkommer et nyt asymmetrisk carbonatom, normalt kun dannes den ene af de to mulige rumlige opbygninger omkring C-atomet. Reaktionsproduktet bliver optisk aktivt. I laboratoriet er det derimod kemisk set forbundet med meget arbejde og store omkostninger at fremstille og bagefter specielt at adskille blandinger af spejlbilledisomere former. Derfor er der stor interesse for at arbejde med metoder, der kun giver én bestemt spejlbilledisomer form af et givet molekyle. De metoder, man benytter sig af, kaldes under et for *asymmetrisk* eller *chiral syntese.*

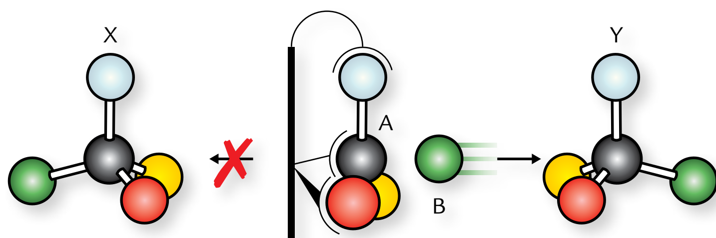
En af metoderne er illustreret i figur 106. En reaktant B skal reagere med en reaktant A, som har tre forskellige atomgrupper bundet til et carbonatom. B kan bindes til A på to måder: enten »fra venstre« hvorved molekyle X dannes, eller »fra højre«, hvorved molekyle Y dannes. X og Y er hinandens spejlbilleder.



Figur 106. Reaktionen mellem reaktanterne A og B kan ske på to måder.

Ved den viste reaktion vil der dannes lige meget af X og Y.

Det er muligt at låse reaktant A fast til fx et andet molekyle på sådan en måde, at B kun kan reagere med A fra en bestemt retning, og dermed dannes der kun produktet Y (se figur 107).

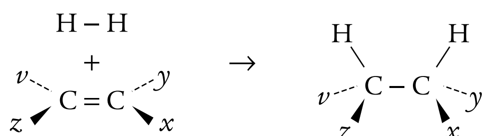


Figur 107. Ved fastlåsning af reaktant A vil der kun dannes den ene af to mulige spejlbilledisomere produkter.



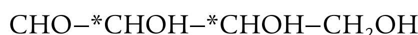
William S. Knowles (f. 1917), **Ryoji Noyori** (f. 1938) og **K. Barry Sharpless** (f. 1941). De tre kemikere fik nobelprisen i kemi i 2001 for deres arbejde med asymmetrisk syntese.

En anden metode til asymmetrisk syntese knytter sig til additioner ved dobbeltbindinger: Et eksempel på addition af H_2 til en dobbeltbinding er vist nedenfor. Ved at benytte en katalysator ved reaktionen kan man opnå, at næsten alle hydrogenatomer placeres på en bestemt måde i forhold til de atomgrupper, der er bundet til de to viste carbonatomer. Derved vil produktet kun optræde i én bestemt spejlbilledisomer form.



Diastereomeri

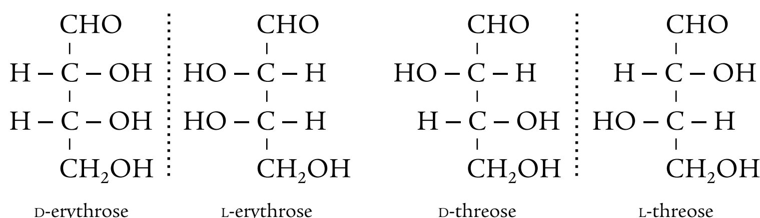
Vi betragter en formel, som indeholder to asymmetriske C-atomer:



CHO–*CHOH–*CHOH–CH_2OH

2,3,4-trihydroxybutanal

De fire stereoisomerer af 2,3,4-trihydroxybutanal har følgende fischerprojektioner:



D-erythrose L-erythrose D-threose L-threose

Der er anført usystematiske navne for stofferne. Brugen af D og L forklares i næste kapitel. Vi sammenligner først D-erythrose og L-erythrose, som er spejlbilledisomerer, dvs. de har samme smel-

tepunkt, opløselighed osv. De kemiske egenskaber er også ens (i symmetriske omgivelser). Begge stoffer kaldes erythrose, da det er rimeligt at betragte dem som to former af samme stof.

De to spejlbilledisomere former af erythrose forholder sig forskelligt over for planpolariseret lys. Den ene isomer er højredrejende, mens den anden er lige så kraftigt venstredrejende.

Hvis vi sammenligner fx D-erythrose med D-threose, er der tale om to stereoisomerer, som *ikke* er hinandens spejlbilleder. Isomerien skyldes *ikke* en fastlåst struktur, så de er heller ikke geometrisk isomere. De to stoffer siges at være *diastereomere*. De har forskellige fysiske og kemiske egenskaber, og derfor bruger man forskellige navne for stofferne.

Stofferne hører til stofgruppen carbohydrater (kulhydrater), som omtales i næste kapitel.

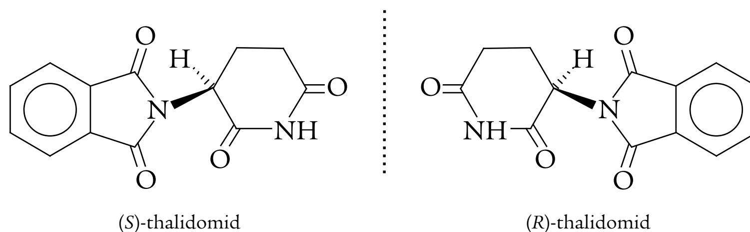
Da der er to mulige rumlige opbygninger ved hvert asymmetrisk C-atom, bliver der $2^2 = 4$ stereoisomerer af molekylet. Generelt er det således, at med n asymmetriske carbonatomer i en strukturformel bliver der normalt 2^n stereoisomerer med den pågældende strukturformel, idet der er to mulige opbygninger ved hvert asymmetrisk C-atom. Undertiden bliver der dog færre isomerer; det sker, når strukturformlen er symmetrisk (opgave 156).

OPGAVE

156. Tegn strukturformlen for butan-2,3-diol, og markér de asymmetriske C-atomer. Hvor mange stereoisomere butan-2,3-dioler bliver der? (Løs opgaven ved at skrive fischerprojektioner og ved at bygge modeller).
En af stereoisomererne er ikke optisk aktiv. Hvilken?

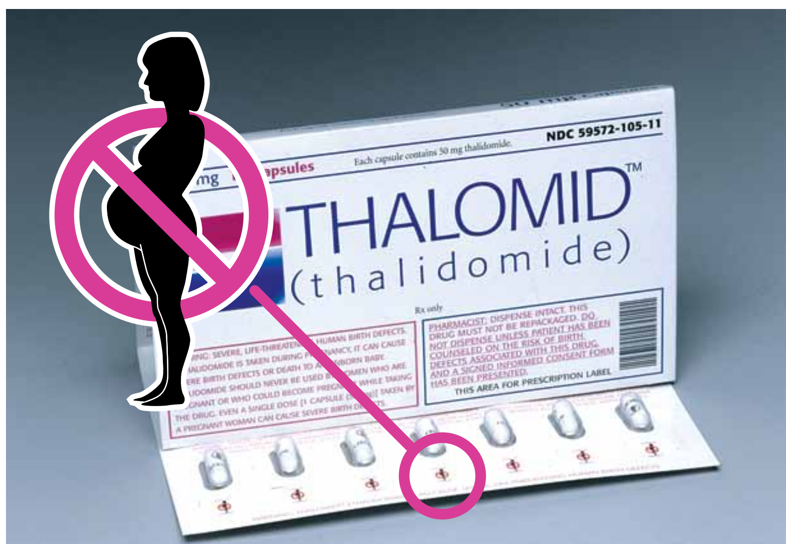
Eksempler på spejlbilledisomere molekyler

To spejlbilledisomere molekyler kan i visse tilfælde udvise store forskelle i virkning efter optagelse i levende celler. Et af de mest berygtede eksempler er stoffet thalidomid (ikke et systematisk navn). Et tysk medicinalfirma solgte fra 1957 thalidomid som et vidundermiddel mod bl.a. smerter og hoste, og det skulle også være effektivt mod graviditetskvalme. Molekylet har ét asymmetrisk carbonatom, og det findes derfor i en *R*- og en *S*-form:



Det solgte thalidomidpræparat indeholdt både (*S*)- og (*R*)-formen. På grund af virkningen mod graviditetskvalme blev midlet brugt af tusindvis af kvinder. Tragisk nok vidste man ikke på det tidspunkt, at indtagelse af thalidomid bevirker en nedsat blodtilførsel til bl.a. fostrets arme og ben, og konsekvensen blev derfor, at mere end 10000 børn i 46 lande blev født med svære handicap. Først i 1961 fandt man ud af sagens rette sammenhæng og fik stoppet brugen af thalidomid som middel mod graviditetskvalme.

Man har i mange år været af den opfattelse, at (*S*)-thalidomid var årsag til den alvorlige bivirkning. Imidlertid kompliceres sagen af, at (*S*)- og (*R*)-formerne af thalidomid i kroppen omdannes til hinanden i løbet af kort tid, så problemet med (*S*)-thalidomid løses altså ikke ved kun at indtage (*R*)-thalidomid. Nyere forskning peger på, at bivirkningerne af thalidomid skyldes et eller flere af de nedbrydningsprodukter, der dannes, når stoffet er kommet ind i kroppen, men undersøgelserne er endnu ikke afsluttede.



Figur 108. Pakningen med thalidomid er forsynet med tydelig advarsel mod, at gravide benytter præparatet. Advarslen er trykt både med tekst på pakken og med piktogram ved selve tabletten.

Der er de senere år opstået en stigende interesse for thalidomid. Stoffet har vist sig at have en effekt over for en række sygdomme, bl.a. visse typer af kræft, idet man her udnytter, at stoffet kan hæmme blodtilførslen til kræftsvulster.

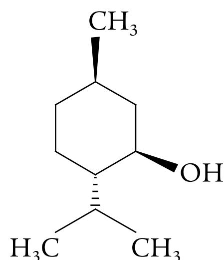
Thalidomid har også vist sig at have væsentlig betydning i behandlingen af spedalskhed, som fx er meget udbredt i Brasilien. Gravide må ikke anvende midlet, og dette er markeret med et piktogram af en gravid med en streg over. Da mange brasilianske kvinder er analfabeter, kan piktogrammet opfattes som en reklame for et middel mod fødselskvalme, hvorfor man i Brasilien også efter 1961 har set flere børn født med handicap forårsaget af kvindernes brug af thalidomid.

Sagen om thalidomids bivirkninger resulterede i en væsentlig strammere lovgivning i forhold til godkendelse af nye lægemidler.

Stoffet menthol kendes af de fleste som et stof med en karakteristisk smag samt en vis kølende effekt. Stoffet er også kendt for at have betændelseshæmmende og bedøvende egenskaber. Menthol kan isoleres fra japansk mynte (*Mentha arvensis*) og bruges i fx tandpasta, cigaretter samt i nogle typer slik. Menthol har molekylformlen $C_{10}H_{20}O$ og er opbygget som vist nedenfor. Menthol indeholder tre asymmetriske C-atomer, og derfor er der $2^3 = 8$ spejlbilledisomere former af molekylet. Det er imidlertid kun én bestemt form, der har de ønskede egenskaber, nemlig den isomer, som har følgende opbygning ved de asymmetriske C-atomer: (1*R*,2*S*,5*R*). Det systematiske navn for denne isomer bliver hermed (1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexanol. Alkylgruppen isopropyl kan tænkes afledt af propan ved, at der fjernes et H-atom fra carbonatom nr. 2. Gruppens navn kan også være propan-2-yl.


Figur 109. Berøres eller knuses bladene fra japansk mynte, fremkommer en tydelig duft af menthol.

Menthol bruges i store mængder som aromastof. For at tilfredsstille efterspørgslen produceres det ved asymmetrisk syntese.



(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexanol

OPGAVE

157. Markér de tre asymmetriske C-atomer i menthol. Prøv at forklare molekylets systematiske navn.
Byg en model af molekylet med korrekt struktur ved de tre asymmetriske carbonatomer.

Opsamling

Test din viden om isomeri. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B6a

strukturisomeri	kædeisomeri	stillingsisomeri
funktionsisomeri	stereoisomeri	geometrisk isomeri
spejlbilledisomeri	diastereomeri	*Z*,*E*-system
fischerprojektion	*R*,*S*-system	optisk aktivitet
asymmetrisk carbonatom	racemisk blanding	asymmetrisk syntese



Notatark B6b

Du skal nu være i stand til:

1. at forklare forskellen på strukturisomeri og stereoisomeri;
2. at tegne strukturformler for eksempler på molekyler, som er henholdsvis kædeisomere, stillingsisomere og funktionsisomere;
3. at gøre rede for opbygningen af molekyler, hvor der kan forekomme geometrisk isomeri, samt forklare principperne i brugen af *Z*,*E*-systemet ved navngivning af disse molekyler;
4. at tegne strukturformler for to *Z*,*E*-isomere molekyler og navngive dem;
5. at gøre rede for opbygningen af molekyler, hvor der kan forekomme spejlbilledisomeri, samt forklare, hvordan en fischerprojektion skal forstås;
6. at forklare principperne i brugen af *R*,*S*-systemet ved navngivning af spejlbilledisomere molekyler;
7. at forklare, hvordan man eksperimentelt kan undersøge om et stof er optisk aktivt;

8. at begrunde, hvorfor en racemisk blanding ikke drejer plan-polariseret lys;
9. at gøre rede for, hvilke principper der ligger bag asymmetrisk syntese;
10. at forklare, hvad der forstås ved diastereomere molekyler.

7 Kosten – kemisk set

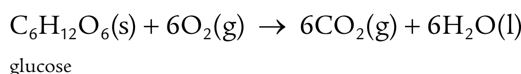
Om foråret blomstrer rapsen på de danske marker. Senere høstes frøene og anvendes til fremstilling af rapsolie. Olien bruges som spiseolie, men finder også større og større udbredelse som brændstof i dieselbiler og oliefyr.

Kosten – kemisk set

Kostens bestanddele

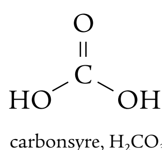
Proteiner, fedtstoffer og *kulhydrater* er hovedbestanddelene af vores kost. Desuden indeholder kosten vand, vitaminer, mineraler, tilsætningsstoffer og eventuelt alkohol (ethanol), se tabel 24.

Vi skal i dette kapitel koncentrere os om de energigivende stoffer i kosten. Det er protein, fedt og kulhydrat. Vores krop forbrænder stofferne til CO_2 og H_2O, fx:

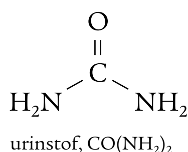


Fysiologiske brændværdier for de energigivende stoffer står i tabel 24. Den fysiologiske brændværdi er energiafgivelsen ved en forbrænding i organismen angivet pr. masse af fødemidlet.

Proteiner indeholder nitrogen. Når organismen forbrænder proteiner, omdannes nitrogenindholdet til urinstof, der er diamidet af carbonsyre:



carbonsyre, H_2CO_3



urinstof, $CO(NH_2)_2$

I varedeklarationer angiver man indholdet af protein, fedt og kulhydrat i 100 g af varen, se figur 110. Desuden angives energiindholdet af 100 g, dvs. energiafgivelsen ved forbrænding af 100 g af levnedsmidlet i organismen.

Undertiden angives energifordelingen. Det er det procentvise bidrag til energiindholdet fra henholdsvis protein, fedt og kulhydrat. Fødevarestyrelsen tilråder i 2010 følgende energifordeling for voksne og børn over 3 år:

protein	fedt	kulhydrat
10-20 %	højst 30 %	50-60 %, højst 10 % som tilsat sukker

Bestanddel	Brænd-værdi
Proteiner	17 kJ/g
Fedtstoffer	38 kJ/g
Kulhydrater	17 kJ/g
Alkohol	30 kJ/g
Vand	–
Vitaminer	–
Mineraler	–
Tilsætnings-stoffer	–

Tabel 24. Kostens bestanddele.

Økologiske Solsikkekerner

Næringsindhold pr. 100 g:

Energi	2650 kJ
Protein	20 g
Kulhydrat	14 g
– heraf sukkerarter	1,0 g
Fedt	56 g
– heraf mættede fedtsyrer	7,3 g
Enkeltumættede fedtsyrer	18 g
Flerumættede fedtsyrer	28 g
Kostfibre	2,7 g
Natrium	0,002 g

Figur 110. Varedeklaration fra en pose solsikkekerner.

	Energi	Protein	Fedt	Kulhydrat	Aske	Vand
Kartoffel, rå	342 kJ	1,9 %	0,3 %	18,3 %	0,9 %	80,5 %
Pommes frites	1469 kJ	4,9 %	18,7 %	42,4 %	2,7 %	31,6 %
Gulerod, dansk, rå	162 kJ	0,8 %	0,4 %	9,3 %	0,7 %	89,1 %
Ris, poleret, rå	1524 kJ	8,4 %	1,2 %	79,0 %	0,6 %	10,0 %
Hvedemel	1476 kJ	9,6 %	1,2 %	75,7 %	0,7 %	12,7 %
Pære, rå	227 kJ	0,3 %	0,3 %	14,1 %	0,3 %	85,1 %
Æble, dansk, råt	192 kJ	0,3 %	0,3 %	11,5 %	0,3 %	87,6 %
Banan, rå	342 kJ	1,3 %	0,3 %	19,0 %	0,8 %	76,6 %
Sødmælk	269 kJ	3,4 %	3,5 %	4,8 %	0,8 %	87,8 %
Kylling, bryst, rå	621 kJ	21,5 %	6,9 %	0 %	1,5 %	70,0 %
Oksekød, culotte	896 kJ	19,4 %	15,3 %	0 %	1 %	64,8 %

Tabel 25. Sammensætningen af nogle levnedsmidler i masse%, dvs. i g pr. 100 g levnedsmiddel. Da tallene kan stamme fra forskellige laboratorier, kan summen afvige fra 100 %. De angivne værdier er desuden gennemsnitsværdier, idet variationer både kan skyldes årstid, geografisk oprindelse, planteart, dyrerace m.m. Kilde: DTU Fødevareinstituttet, version 7.0 2009.

Tabel 25 viser nogle typiske råvarers indhold af protein, fedt, kulhydrat, vand og aske, som er uorganisk stof (mineraler).

Man bemærker i tabel 24 (side 215), at fedt har en meget højere brændværdi end protein og kulhydrat. Massen af fedt i kosten skal derfor være meget mindre end massen af protein og kulhydrat, hvis man skal opfylde anbefalingen om, at højst 30 % af energien kommer fra fedt.

Det er efterhånden veldokumenteret, at man især skal begrænse kostens fedtindhold, hvis man vil holde sin vægt eller eventuelt tabe sig. I gennemsnitsdanskerens kost kommer ca. 35 % af energien fra fedt. Fedt får vi fra smør, margarine, olie (salatolie, fritureolie m.m.), flæsk, kød, chokolade, mælk, fløde, ost osv.

Proteiner får vi især fra kød, fisk, æg, brød, mælk og bælgfrugter (fx bønner).

Kulhydrater kan vi lidt forenklet opdele i tre grupper: »dårlige« kulhydrater, »gode« kulhydrater og kostfibre. De dårlige kulhydrater er først og fremmest almindeligt sukker. De gode kulhydrater er stivelse, som findes i kartofler, brød, ris, pasta m.m. Kostfibre er ufordøjelige kulhydrater (cellulose) og andre lignende stoffer. Da fibrene er ufordøjelige, bidrager de naturligvis ikke til energiindholdet, men de har stor betydning for fordøjelseskanalens funktion.

OPGAVE

158. Anvend data fra tabellerne 24 og 25. Beregn, hvor meget energi der kommer fra indholdet af fedt, hvis man spiser 100 g pommes frites. Beregn derefter, hvor mange procent af den samlede energi fra 100 g pommes frites dette svarer til. Resultatet kaldes for fedtenergiprocenten for pommes frites.

159. Anvend varedeklarationen for solsikkekerner på figur 110 og de fysiologiske brændværdier i tabel 24 til at beregne energiindholdet for henholdsvis protein, fedt og kulhydrat i 100 g solsikkekerner.
Beregn det samlede energiindhold i 100 g solsikkekerner. Passer resultatet med deklarationen?
Beregn desuden energifordelingen, dvs. det procentvise bidrag til det samlede energiindhold fra henholdsvis protein, fedt og kulhydrat.

160. En gennemsnitlig ung mand, 15-18 år, har et energibehov på 11500 kJ/døgn, mens energibehovet for en tilsvarende ung kvinde er 9000 kJ/døgn. En sund kost har et stort indhold af stivelse. Vi vil her som regneeksempel gå ud fra, at hele energibehovet dækkes med stivelse (det kan ikke anbefales). Stivelse består af kæmpemolekyler, men sammensætningen kan med stor nøjagtighed gengives med formlen $C_6H_{10}O_5$.

a) Anvend den fysiologiske brændværdi for kulhydrat til at beregne, hvor meget stivelse de to gennemsnitlige personer skal indtage pr. døgn for at dække deres energibehov.
b) Skriv reaktionsskemaet for forbrændingen af stivelse, idet formlen $C_6H_{10}O_5$ anvendes.
c) Beregn, hvor meget vand der dannes pr. døgn, når den indtagne mængde stivelse forbrændes. (Resultatet kan sammenlignes med, at en person drikker ca. 1 liter vand i døgnet, hvortil kommer vandindholdet i føden).

Carbohydrater

I dagligdagen taler man om kulhydrater eller saccharider, men kemikere kalder stofferne *carbohydrater*.

Carbohydraterne består af carbon, hydrogen og oxygen. Eksempler er glucose (druesukker), der som bekendt har molekylformlen $C_6H_{12}O_6$, og saccharose (sukker, $C_{12}H_{22}O_{11}$). Betegnelsen carbohydrat (kulhydrat) hentyder til, at stofferne indeholder C samt H og O i samme forhold som i H_2O, dvs. forholdet 2:1. Det betyder naturligvis ikke, at carbohydrater indeholder vandmolekyler. Carbohydraterne er hydroxyaldehyder eller hydroxyketoner, eller også kan de hydrolyseres til hydroxyaldehyder eller hydroxyketoner.

De vigtigste carbohydrater er anført i tabel 26. De inddeles i *monosaccharider*, *disaccharider* og *polysaccharider*. Et disaccharid dannes ved kondensation af to molekyler monosaccharid, og et polysaccharid er dannet på tilsvarende måde af mange molekyler monosaccharid.

Tabel 26. De vigtigste carbohydrater. Formlen for polysacchariderne har en lille unøjagtighed, idet $nC_6H_{12}O_6$ bindes sammen under fraspaltning af $(n-1)H_2O$. Da n er et stort tal, er fejlen ubetydelig.

Type	Carbohydrat	Molekylformel	Dannet af
Mono-saccharid	glucose	$C_6H_{12}O_6$	–
	galactose	$C_6H_{12}O_6$	–
	fructose	$C_6H_{12}O_6$	–
Di-saccharid	saccharose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	glucose + fructose
	maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	glucose
	lactose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	glucose + galactose
Poly-saccharid	stivelse	$(C_6H_{10}O_5)_n$	glucose
	glycogen	$(C_6H_{10}O_5)_n$	glucose
	cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$	glucose

Tabel 27 viser indholdet af carbohydrater i nogle levnedsmidler. Indholdet af protein, fedt og vand i levnedsmidlerne ses i tabel 25 side 216. Carbohydratindholdet i de to tabeller er ikke helt i overensstemmelse med hinanden. Målingerne er lavet på forskellige laboratorier, og man skal tænke på, at et levnedsmiddel som fx æbler ikke er et helt entydigt produkt.

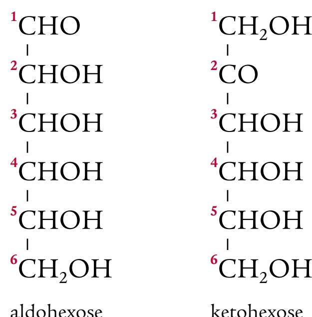
	Glucose	Fructose	Lactose	Saccharose	Stivelse	Kostfibre
Kartoffel, rå	0,18 %	0,07 %	0 %	0,78 %	16,7 %	1,4 %
Pommes frites	0 %	0 %	0 %	0 %	39,4 %	3,0 %
Gulerod, dansk, rå	2,56 %	1,90 %	0 %	1,64 %	0 %	2,7 %
Ris, parboiled, poleret, rå	0 %	0 %	0 %	0 %	78,1 %	0,7 %
Hvedemel	0 %	0 %	0 %	0,50 %	65,8 %	3,7 %
Pære, rå	1,67 %	6,53 %	0 %	1,33 %	0 %	3,2 %
Æble, dansk, råt	1,68 %	5,86 %	0 %	0,57 %	0 %	2,2 %
Banan, rå	5,8 %	3,8 %	0 %	6,3 %	2,7 %	1,6 %
Sødmælk	0 %	0 %	4,62 %	0 %	0 %	0 %
Kylling, bryst, rå	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Oksekød, culotte	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %

Tabel 27. Indhold af carbohydrater i nogle almindelige levnedsmidler. Indholdet er angivet i masse%, dvs. i g pr. 100 g levnedsmiddel. Kilde: DTU Fødevareinstituttet, version 7.0 2009.

Fructose kaldes undertiden frugtsukker, mens lactose kaldes mælkesukker. Som nævnt tidligere består kostfibre af ufordøjelige stoffer. Det er cellulose og andre lignende stoffer.

Monosaccharider

Monosaccharider består af ret små molekyler med fra 3 til 7 carbonatomer. Hvert molekyle indeholder en enkelt oxogruppe, og på alle de øvrige carbonatomer sidder der en hydroxygruppe. Størst betydning har monosacchariderne med 6 carbonatomer. De kaldes *hexoser*. Deres molekylformel er $C_6H_{12}O_6$. Der er to typer hexoser:



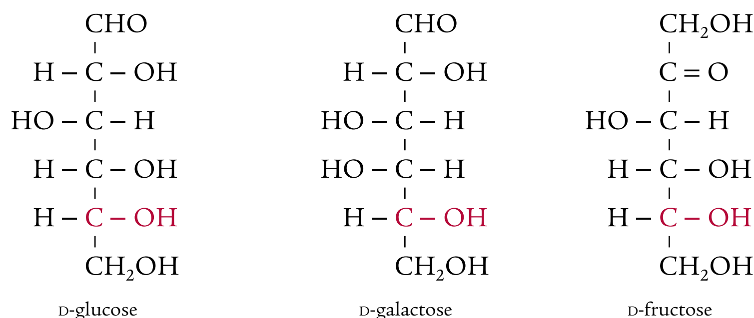
aldohexose ketohexose

Forstavelserne *aldo-* og *keto-* hentyder naturligvis til, at stofferne er henholdsvis aldehyder og ketoner.

Da oxogruppen har højere prioritet end hydroxygruppen (se side 176), skal man nummerere fra den ende, som giver carbonatomet med oxogruppen lavest muligt nummer. I naturligt forekommende ketohexoser sidder oxogruppen på carbonatom nr. 2.

Der er 4 asymmetriske carbonatomer i aldohexose-formlen, så der skulle blive $2^4 = 16$ stereoisomere aldohexoser.

I ketohexose-formlen er der 3 asymmetriske carbonatomer, hvilket skulle give $2^3 = 8$ stereoisomere ketohexoser. Vi nøjes med at se på fischerprojektionerne for aldohexoserne D-glucose og D-galactose og ketohexosen D-fructose:



D-glucose D-galactose D-fructose

Som vist skrives fischerprojektionen for et monosaccharid med carbonatom nr. 1 øverst.

I navnene for carbohydrater skelner man traditionelt to spejlbilledisomerer fra hinanden med bogstaverne D og L. Disse bogstaver kommer fra de latinske ord *dexter* (højre) og *lævus* (venstre), og de angiver placeringen af OH-gruppen på *næstnederste* carbonatom. I en D-form sidder denne OH-gruppe *til højre*. Til navngivningen af carbohydraterne benytter man ikke *R*,*S*-systemet.

L-formen er spejlbilledet af D-formen, fx er L-glucose spejlbille-

det af D-glucose. I en L-form sidder OH-gruppen på næstnederste carbonatom naturligvis *til venstre*.

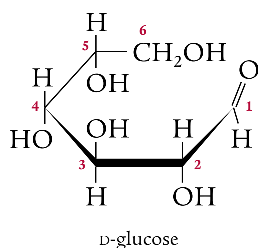
Man finder næsten udelukkende D-formen af monosacchariderne i naturen. Kun nogle få forekommer i L-formen.



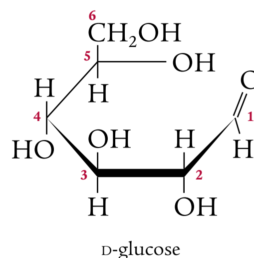
Figur 111. Honning indeholder D-fructose og D-glucose.

Bemærk, at D-galactose har samme opbygning som D-glucose, bortset fra ved carbonatom nr. 4. D-fructose har samme opbygning som D-glucose ved carbonatom nr. 3, 4, 5 og 6.

Vi skal nu se nærmere på D-glucoses opbygning. Man skal huske, at de vandrette bindinger i en fischerprojektion stikker fremad, mens den lodrette carbonkæde knækker bagud. Hvis man forestiller sig, at man tager formlen for D-glucose og drejer den 90°, får man opbygningen vist herunder til venstre:



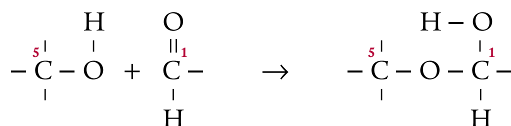
D-glucose



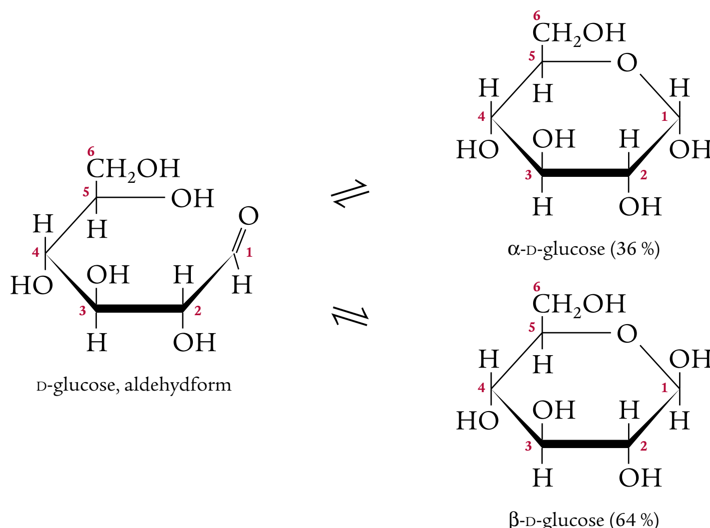
D-glucose

For at gøre formlen overskuelig er C-atom nr. 1 til 5 ikke angivet direkte. C-atomerne sidder i knækkene, jævnfør tallene i formlen.

Hvis man drejer omkring bindingen mellem C-atom nr. 4 og 5, kan man få den formel, som er vist ovenfor til højre. I denne formel er OH-gruppen ved carbonatom nr. 5 tæt på C=O-gruppen, og der kan ske en reaktion mellem disse to grupper:



Reaktionen er en addition af OH-gruppen til C=O-dobbeltbindingen. Ved reaktionen sker der en ringslutning. Det kan ske på to forskellige måder. Følgende ligevægte indstiller sig i vandig opløsning:



D-glucose, aldehydform

α-D-glucose (36 %)

β-D-glucose (64 %)

Ved ringslutningen dannes der to stoffer, som kaldes α-D-glucose og β-D-glucose. I α-formen sidder OH-gruppen på C-atom nr. 1 *trans* til CH_2OH-gruppen, mens den i β-formen sidder *cis* til CH_2OH-gruppen. Bemærk, at ved ringslutningen bliver C-atom nr. 1 asymmetrisk.

De to cycliske former af glucose er *ikke* hinandens spejlbilleder, dvs. de har forskellige egenskaber, fx forskellig opløselighed. De kan adskilles fra hinanden ved en omkrystallisation, som tilrettelægges sådan, at kun den ene form krystalliserer ud. Ved omkrystallisation fra methanol kan man isolere α-formen, mens β-formen kan isoleres ved omkrystallisation fra eddikesyre.

De to cycliske former af D-glucose er helt stabile i krystallinsk tilstand, men i vandig opløsning indstiller de sig i ligevægt med aldehydformen og dermed med hinanden. I en ligevægtsblanding i vandig opløsning er der ca. 36 % α-form, ca. 64 % β-form og minimale mængder aldehydform. De specifikke drejninger er angivet i tabel 28.

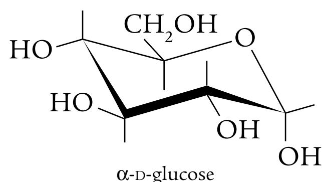
Både α-D-glucose og β-D-glucose er naturligvis optisk aktive. α-formen er ret kraftigt højredrejende, mens β-formen kun er svagt højredrejende. Hvis man opløser α-formen i vand og måler opløsningens optiske drejning, ser man, at drejningen langsomt aftager, fordi noget af α-formen omdannes til β-formen.

Stof	$[\alpha]_D^{20}$
α-D-glucose	$112{,}2\ ° \cdot dm^{-1} \cdot (g/mL)^{-1}$
β-D-glucose	$18{,}7\ ° \cdot dm^{-1} \cdot (g/mL)^{-1}$
D-glucose, ligevægt	$52{,}7\ ° \cdot dm^{-1} \cdot (g/mL)^{-1}$

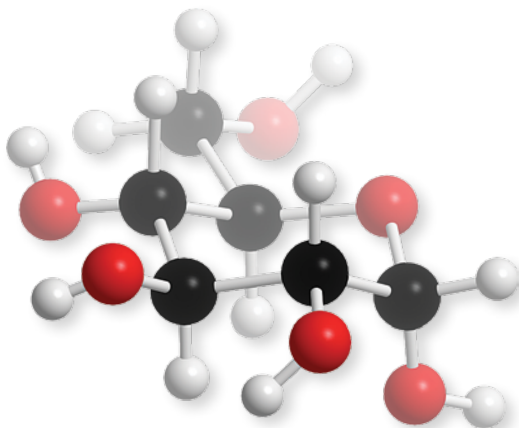
Tabel 28. Specifik drejning for D-glucose i vandige opløsninger af α- og β-formerne samt for ligevægtsblandingen.

Dette fænomen kaldes *mutarotation*. Drejningen bliver ved med at aftage, indtil ligevægten mellem α-form, aldehydform og β-form har indstillet sig. Ligevægtsindstillingen katalyseres af syre og base.

Vi har tegnet de cycliske formler som plane ringe for at gøre formlerne så overskuelige som muligt. I en 6-leddet ring har man stort set normale bindingsvinkler, så ringen er i virkeligheden puklet. Idet vi udelader H-atomerne, kan formlen for α-D-glucose tegnes således:



Der sidder H-atomer ude for enden af de »frie« streger, se figur 112.



Figur 112. Molekylmodel af α-D-glucose.

Ligesom glucose danner galactose to cycliske former. Bortset fra placeringen af OH-gruppen på C-atom nr. 4 er de helt magen til α-formen og β-formen af glucose.

Ketohexosen fructose foreligger også på cyclisk form. Ved reaktion mellem OH-gruppen på carbonatom nr. 5 og C=O-gruppen dannes der en α-form eller en β-form af en femleddet ring. Hvis det i stedet er OH-gruppen på C-atom nr. 6, som deltager i ringslutningen, får man en α-form eller en β-form af en seksleddet ring. I en vandig opløsning af fructose findes alle disse fire cycliske former i ligevægt med den åbne ketonform.

OPGAVE

161. Tegn fischerprojektionen for L-glucose.

162. Tegn strukturformlerne for α-D-galactose og β-D-galactose.

163. Byg en molekylmodel af D-glucose. »Ombyg« modellen til modeller af α-D-glucose henholdsvis β-D-glucose.

Hexosernes egenskaber

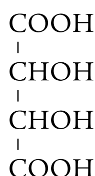
På grund af det store antal hydroxygrupper er hexoserne ret højtsmeltende stoffer. Fx er smeltepunktet for α-D-glucose 146 °C. De hydrofile hydroxygrupper bevirker, at hexoserne er meget letopløselige i vand og uopløselige i upolære opløsningsmidler.

Som nævnt foreligger både aldohexoser og ketohexoser på cyclisk form, men da de cycliske former i vandig opløsning er i ligevægt med henholdsvis aldehydformen og ketonformen, reagerer stofferne som aldehyder og ketoner i vandig opløsning.

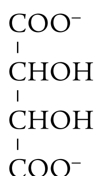
Som bekendt kan aldehyder let oxideres til carboxylsyrer. Man kan lave oxidationen med Tollens reagens (se side 162). I så fald oxiderer man aldohexosen med Ag^+ i basisk opløsning. Ved reaktionen reduceres sølv(I)ionerne til frit sølv, som kan danne et sølvspejl.

I carbohydratkemien benytter man hyppigt en anden metode til påvisning af aldehydgrupper, nemlig *Fehlings prøve*. Fehlings væske er en basisk opløsning, der indeholder kobber(II)ioner.

I Fehlings væske er Cu^{2+} bundet til tartrat-ioner – denne type sammensatte ion kaldes for et *kompleks* (se side 247). Tartrat er navnet på den negative ion, som dannes ved fraspaltning af to hydroner fra 2,3-dihydroxybutandisyre (vinsyre):

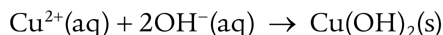


2,3-dihydroxybutandisyre (vinsyre)



tartrat

Hvis ikke kobber(II)ionerne bindes komplekst, ville de fælde ud som $Cu(OH)_2$:


$$Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s)$$

Ved efterfølgende opvarmning omdannes $Cu(OH)_2$ til det sorte og uopløselige kobber(II)oxid, CuO:


$$Cu(OH)_2(s) \rightarrow CuO(s) + H_2O(l)$$



Figur 113. En opløsning af $CuSO_4$ (første billede) tilsættes 2 M NaOH, hvorved der dannes bundfald af $Cu(OH)_2$, som selv ved forsigtig opvarmning omdannes til sort CuO.

For at undgå udfældningen af kobber(II)oxid fremstilles Fehlings væske på forhånd, inden aldehydet tilsættes og opvarmningen påbegyndes. Man tilsætter en stærkt basisk opløsning indeholdende tartrat (Fehling II) til en opløsning af $CuSO_4$ (Fehling I). Først udfældes der lidt $Cu(OH)_2$, men når man fortsætter med at tilsætte yderligere tartrat, bindes disse til Cu^{2+}-ionerne, og bundfaldet opløses. Den færdige Fehlings væske er dybt blåviolet.

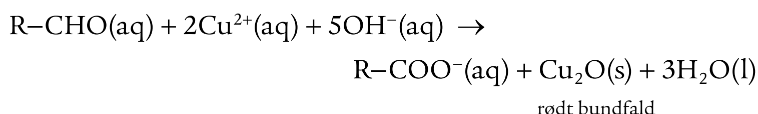


Figur 114. Lige store voluminer af Fehling I (til venstre) og Fehling II (i midten) blandes til Fehlings væske.



Figur 115. Når man udfører Fehlings prøve på et aldehyd, dannes der et rødt bundfald af Cu_2O.

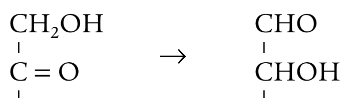
Ved opvarmning af en blanding af et aldehyd og Fehlings væske reduceres kobber(II)ionerne af aldehydet til kobber(I)oxid, Cu_2O, der ses som et rødt bundfald:


$$R{-}CHO(aq) + 2Cu^{2+}(aq) + 5OH^-(aq) \rightarrow R{-}COO^-(aq) + \underset{\text{rødt bundfald}}{Cu_2O(s)} + 3H_2O(l)$$

Aldehydet oxideres til carboxylsyren R–COOH, som i den basiske opløsning omdannes til $R{-}COO^-$. Af og til kan man observere, at Cu^{2+}

reduceres helt ned til frit kobber, der ses som en slags kobberspejl.

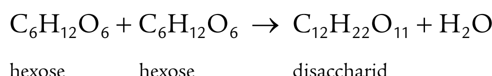
Som hovedregel kan ketoner ikke oxideres af milde oxidationsmidler, men alligevel kan ketohexosen fructose oxideres af Fehlings væske. At et stof reducerer Fehlings væske, er altså ikke et helt sikkert tegn på, at stoffet er et aldehyd. Fænomenet forklares med, at der sker en omdannelse fra keton til aldehyd i en stærkt basisk opløsning:



Denne ændring af et molekyles struktur, hvor bindinger brydes og nye bindinger dannes, og atomerne flytter rundt i molekylet, kaldes en *omlejring*.

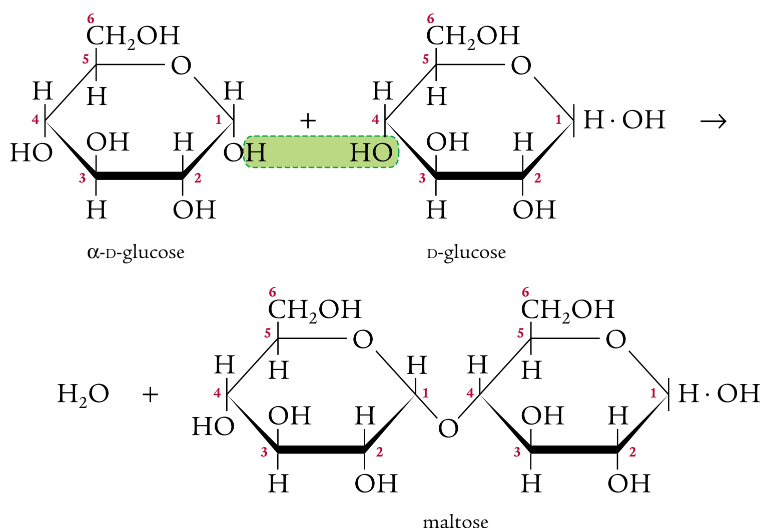
Disaccharider

Disaccharider kan tænkes dannet ved kondensation af to molekyler monosaccharid. Idet vi som monosaccharid holder os til hexoser, der har molekylformlen $C_6H_{12}O_6$, kan dannelsen af disaccharid skrives:



Dette reaktionsskema er rent formelt, idet kondensationen af de to molekyler monosaccharid kun kan gennemføres ad omveje.

Som eksempel tager vi disaccharidet maltose, som kan tænkes dannet ved kondensation af to molekyler glucose:





Figur 116. Kerner af byg efter maltning, dvs. udblødning og spiring. Ved efterbehandling (mæskning) nedbrydes kernernes indhold af stivelse til maltose. Efter flere trin fås øl.

Den binding, som dannes mellem de to glucoseringe, kan vi kalde en α-1,4-binding. Den er nemlig dannet ved vandfraspaltning mellem en OH-gruppe i α-stilling på C-atom nr. 1 i den ene ring og OH-gruppen på C-atom nr. 4 i den anden ring.

Skrivemåden yderst til højre i maltoses formel angiver, at der kan være tale om en α-form eller en β-form, dvs. OH-gruppen kan sidde nedad eller opad. Maltose reducerer Fehlings væske, da højre ring i formlen kan åbne til aldehydformen. I en maltoseopløsning indstiller der sig en ligevægt mellem højre rings α-form, aldehydform og β-form. Derimod kan den venstre ring ikke åbnes, da der mangler en OH-gruppe ved carbonatom nr. 1, dvs. den venstre ring er fastlåst i α-formen.

Disaccharider kan hydrolyseres til monosaccharider. Maltose hydrolyseres naturligvis til to molekyler D-glucose. Hydrolysen katalyseres af syre. Med molekylformler bliver reaktionsskemaet:



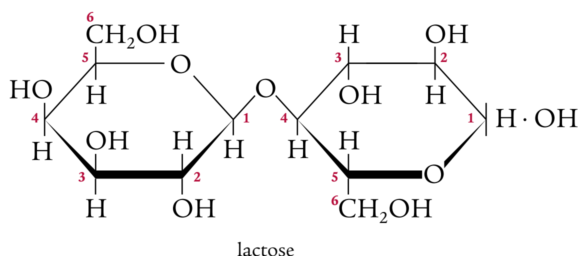
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$



Figur 117. Nogle mennesker kan ikke nedbryde lactose og kan derfor ikke tåle at drikke mælk.

Maltose (maltsukker) spiller ingen selvstændig rolle som levnedsmiddel. Maltose dannes ved enzymatisk hydrolyse af stivelse. Fx indeholder spyt et enzym, som katalyserer hydrolysen af stivelse til maltose.

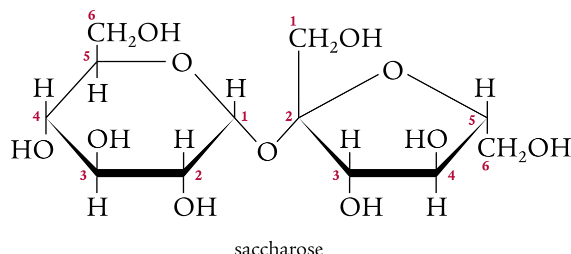
Lactose (mælkesukker) findes i mælk (tabel 27 side 218). Lactose består af en D-galactoseenhed og en D-glucoseenhed:



lactose

Galactoseringen ses til venstre og glucoseringen til højre. Da galactose er i β-formen, har det været nødvendigt at vende glucoseringen »på hovedet«. Glucoseringen kan åbne til aldehydformen, så lactose reducerer Fehlings væske.

Saccharose (rørsukker, roesukker, sukker) består af en glucosering og en fructosering:



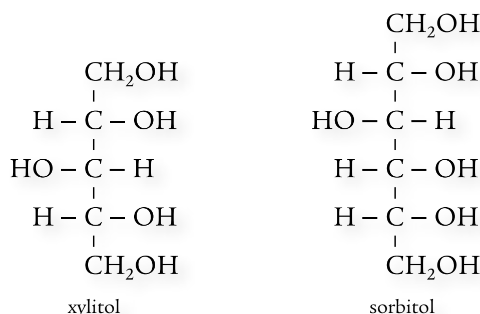
saccharose

Fructose indgår som femleddet ring i formlen. Man ser, at bindingen mellem de to ringe går fra carbonatom nr. 1 i glucoseringen til carbonatom nr. 2 i fructoseringen. Det er i begge tilfælde det carbonatom, hvor oxogruppen »hører til«. Det betyder, at *begge* ringe er låst. Saccharose reducerer *ikke* Fehlings væske.

Sødemidler

Brugen af saccharose som sødemiddel i husholdning og i levnedsmiddelindustri er velkendt. I tabel 29 sammenlignes den relative sødeevne af mono- og disaccharider, idet sødeevnen for saccharose er sat til 100. Bemærk den store forskel på glucose og galactose, selv om de to stoffer har næsten samme opbygning.

Inden for især tyggegummiindustrien bruger man sødemidler, der ikke er carbohydrater, men som strukturmæssigt minder en hel del om disse. To eksempler er xylitol og sorbitol. De er polyalkoholer, hvis fischerprojektioner er vist nedenfor. Begge har en sødeevne, som er en smule mindre end saccharoses, til gengæld er energiindholdet kun ca. halvt så stort. Xylitol og sorbitol har vist sig at have forbyggende effekt mod caries i tænderne, hvilket sammenholdt med det lave energiindhold har betydet en betragtelig anvendelse i fx »sukkerfrit« tyggegummi. Xylitol kaldes også for birkesukker, da det kan udvindes af saft fra birketræer. De to polyalkoholer har begge den bivirkning, at de virker afførende, hvorfor man skal afholde sig fra at indtage større mængder.



xylitol sorbitol



Figur 118. I Danmark udvindes saccharose fra sukkerroer.

Carbohydrat	Relativ sødeevne
D-glucose	74
D-galactose	0,4
D-fructose	174
Saccharose	100
Lactose	0,16

Tabel 29. Relativ sødeevne af nogle mono- og disaccharider.



Figur 119. Xylitol kan udvindes af saft fra birketræer. Xylitol (og sorbitol) har næsten samme kemiske opbygning som kædeformerne af fructose og glucose.

Saccharin og aspartam er to andre eksempler på kunstige sødemidler. Deres sødeevne er ca. 200 gange større end saccharoses. Man behøver derfor ikke at bruge ret meget af disse stoffer for at få den søde smag. Opbygningen af aspartam fremgår af opgave 173 side 243.

OPGAVE

164. Et disaccharid, som ikke reducerer Fehlings væske, giver udelukkende D-glucose ved hydrolyse. Foreslå en mulig opbygning for disaccharidet.

165.

a) Hvor mange asymmetriske C-atomer er der i xylitol?
b) Byg en model af xylitol.
c) Angiv ved de asymmetriske C-atomer, om der er tale om *R*- eller *S*-form.
d) Angiv det systematiske navn for xylitol.

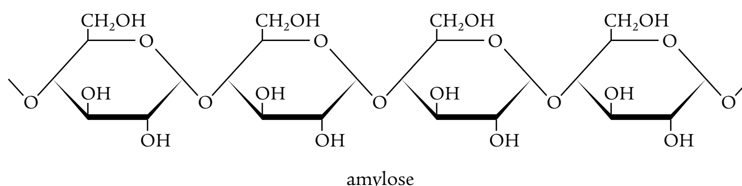
Polysaccharider



Figur 120. Majs er en betydningsfuld kilde til stivelse.

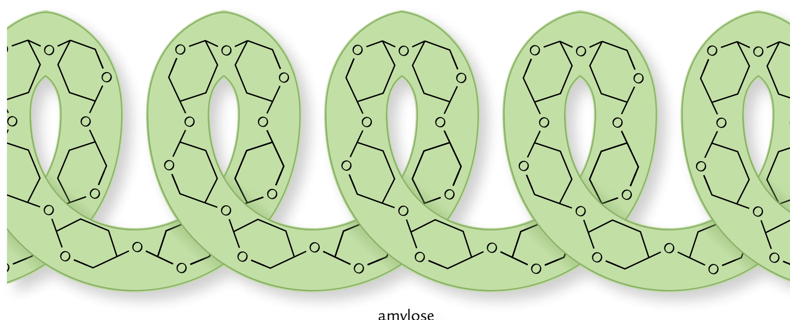
Polysaccharider indeholder *mange* monosaccharid-enheder bundet sammen. De vigtigste polysaccharider er stivelse og cellulose. Stivelse findes som oplagsnæring i planter. Betydningsfulde næringsmidler som korn, majs, ris og kartofler har alle et stort stivelsesindhold. Hvis man følger anbefalingerne om kostens sammensætning (se side 215), stammer ca. halvdelen af kostens energiindhold fra stivelse.

Det er ret nemt at hydrolysere stivelse. Ved fuldstændig hydrolyse omdannes stivelse til D-glucose, og deraf kan man slutte, at stivelse består af sammenbundne D-glucoseenheder. Der er to former for stivelse: amylose og amylopectin. I amylose er glucoseenhederne bundet sammen i lange kæder:



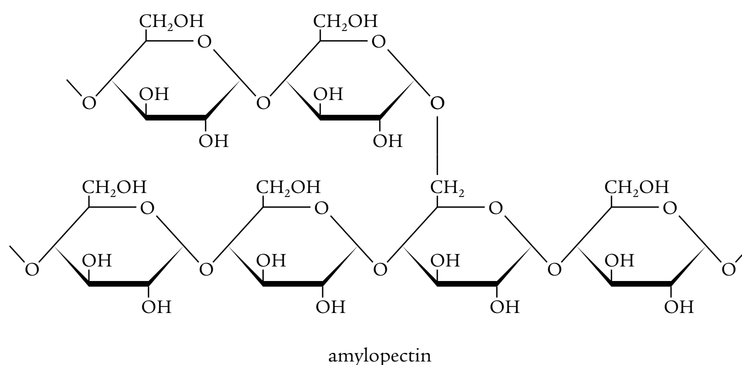
Det er α-D-glucose, der indgår i kæden. Bindingerne mellem glucoseringene er α-1,4-bindinger som i maltose. Bindingsvinklen ved

O-atomet i α-1,4-bindingerne er ca. 112 °. Amylosekæden er foldet i en spiral med seks glucoseenheder pr. vinding (figur 121). Spiralerne holdes på plads af hydrogenbindinger mellem OH-grupperne. Spiralen kaldes for en *helix*.



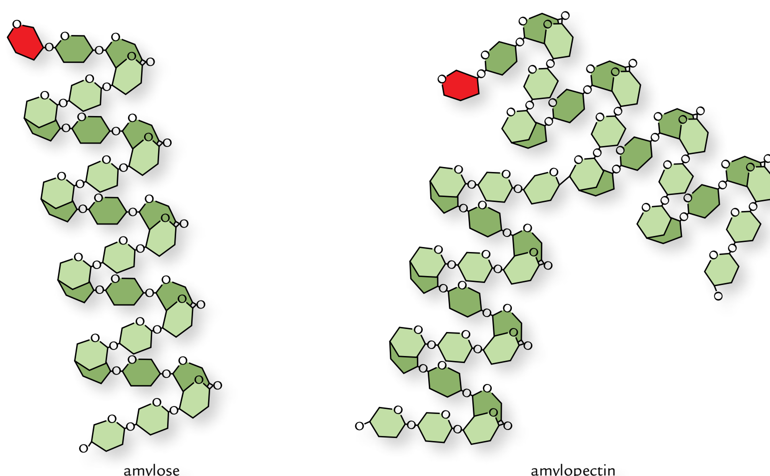
Figur 121. Amylosemolekylet er foldet i en spiral.

Amylopectin har en tilsvarende opbygning, bortset fra at der er tale om forgreninger. Ved forgreningerne er der en α-1,6-binding:



Fra forgreningspunktet udgår der en sidekæde, og denne sidekæde kan yderligere forgrene sig. Hovedkæden med en enkelt sidekæde ses på figur 122 på næste side. Der er et forgreningspunkt for hver ca. 25 glucoseenheder. Amylopectinen vil også være vundet op i spiraler, men spiralerne vil på grund af molekylets forgreninger være kortere end i amylose.

På figuren angiver hver lille sekskant en glucoseenhed. Molekylerne kan indeholde over tusind glucoseenheder. Som man ser på figuren, er der pr. stivelsesmolekyle kun en enkelt glucosering, som kan åbne til aldehydformen. Derfor ser man i praksis ikke nogen reduktion af Fehlings væske.



Figur 122. Skematisk opbygning af amylose og amolypectin, hvor man ser den spiralformede struktur. Kun én glucosering pr. molekyle (den røde ring) kan åbne til aldehydformen.

Amylose udgør 21 masse% og amylopectin 79 masse% af kartoffelstivelse. Stivelse er meget tungtopløselig i koldt vand. Ved opvarmning af en blanding af stivelse og vand optager stivelsen vand og danner »klister«. Det udnytter man, når man jævner sovs med en meljævning.

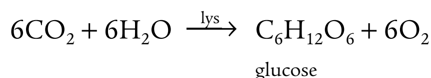
Amylose er noget opløselig i vand (»opløselig stivelse«). En sådan opløsning giver en blå farve med diiod. Den blå farve dannes, fordi diiodmolekylerne lægger sig inde i amylosemolekylets spiraler. Ved opvarmning af en vandig opløsning af amylose kommer molekylerne i voldsommere vibrationer, jo højere temperaturen bliver. Når temperaturen er tilpas høj, vil hydrogenbindingerne ikke længere kunne fastholde spiralstrukturen. Er der diiod til stede, vil den blå farve forsvinde. Når opløsningen igen nedkøles, vil den blå farve vende tilbage som tegn på, at spiralstrukturen gendannes. Amylopectinen giver en noget mere rødlig brun farve med diiod, hvilket tilskrives de ret korte spiralstykker.

I mange fødevarer, blandt andet læskedrikke, is og slik, bruger man en såkaldt høj-fructose sirup som sødemiddel. Høj-fructose sirup er en blanding af fructose og glucose med samme sødeevne som saccharose. Høj-fructose sirup fremstilles ud fra stivelse. Ved enzymatiske processer kan man nedbryde stivelsen til glucose og få omdannet en del af glucosen til fructose. Det er den danske virksomhed Novozymes, som har udviklet enzymblandingen til denne proces.

Glycogen er et polysaccharid, som dannes af glucose i dyrs og menneskers lever og muskler. Glycogen minder i opbygning om amylopectin, men forgreningerne sidder endnu tættere med ca. 12 glucoseenheder mellem forgreningspunkterne. Der kan være glyco-

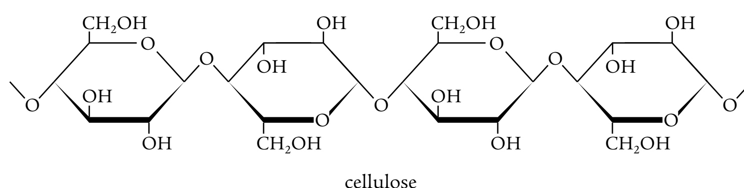
genrester i kød- og leverprodukter, men det har ikke den store ernæringsmæssige betydning. I organismen virker glycogen som et lager af glucose til hurtig frigivelse, hvis dette er nødvendigt.

Grønne planter danner carbohydrater ved *fotosyntesen*. Det er en omdannelse af CO_2 og H_2O til glucose under medvirken af lys:

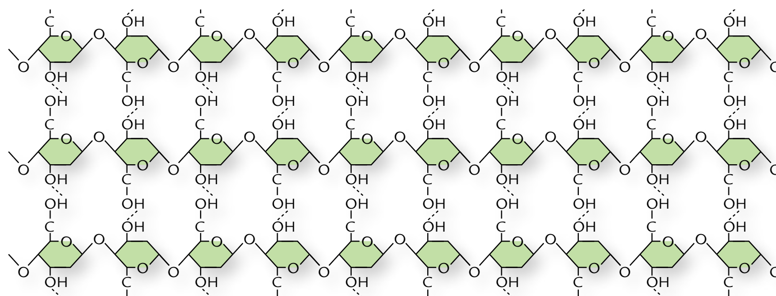


Den dannede glucose kan planten omdanne til fx stivelse, der benyttes som oplagsnæring. Planternes omdannelse af carbondioxid og vand til organisk stof og dioxygen er af afgørende betydning for alt liv på Jorden.

Planter kan også omdanne glucosen videre til cellulose, der består af uforgrenede kæder ligesom amylose, men kæderne dannes af β-D-glucose-enheder:



Da glucose indgår i β-formen, er hver anden ring tegnet »på hovedet«. Der er op mod 10000 glucoseenheder i hver cellulosekæde. β-1,4-bindingerne mellem glucoseringene bevirker, at cellulosekæderne bliver udstrakte og ikke spiralsnoede som i amylose. Cellulose er hovedbestanddelen af plantecellernes vægge, hvor cellulosekæderne ligger parallelt samlet i bundter, se figur 123.



Figur 123. Skematisk opbygning af cellulose, hvor man ser den udstrakte struktur. Kæderne holdes sammen af hydrogenbindinger, som blot er antydet på figuren.

Flere cellulosekæder kan ligge i forlængelse af hinanden, så cellulose får fiberstruktur. Bomuld består af næsten rent cellulose. I



Figur 124. Bomuld består af ca. 95 % cellulose.

bomuld kan cellulosefibrene være op til 5 cm lange, mens fibertykkelsen typisk er nogle få hundrededele af en millimeter.

Da cellulose som nævnt indgår i plantecellers væg, findes cellulose udbredt i naturen. Træ indeholder hovedsagelig cellulose og lignin, der er en aromatisk polymer. Papir har et stort celluloseindhold. Filtrerpapir er næsten rent cellulose.

Cellulose er kemisk set ret modstandsdygtig. Det kræver en forholdsvis koncentreret syreopløsning at hydrolysere cellulose. Ved hydrolysen dannes D-glucose. Mennesker kan ikke fordøje cellulose. Vi mangler simpelt hen et enzym, som kan katalysere hydrolysen af β-1,4-bindingerne mellem glucoseringene i cellulose.

Cellulose og andre lignende ufordøjelige stoffer (lignin m.m.) kaldes kostfibre. De passerer stort set uomdannede gennem fordøjelseskanalen, men alligevel er de vigtige rent ernæringsmæssigt, idet de har vist sig at fremme tarmfunktionen.

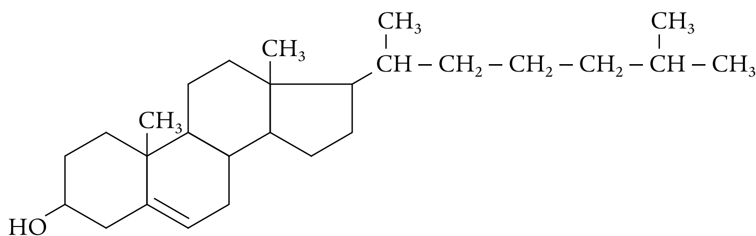
Fedtstoffer



Figur 125. Fedt er hydrofobt og således ikke blandbart med vand, som det ses i en portion suppe. Fedtet i suppen har en lavere densitet end vandet og flyder derfor ovenpå.

Fedtstoffer (lipider) er defineret som biologiske stoffer, der er uopløselige i vand, men opløselige i svagt polære eller upolære opløsningsmidler som fx diethylether, heptan eller benzen.

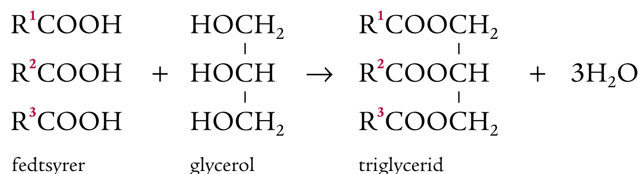
Denne definition medfører, at gruppen af fedtstoffer rummer stoffer med vidt forskellig kemisk struktur. Det eneste fælles træk er, at stofferne er upolære. Som eksempel på et fedtstof kan vi tage stoffet kolesterol, der er en umættet, cyclisk alkohol:



kolesterol

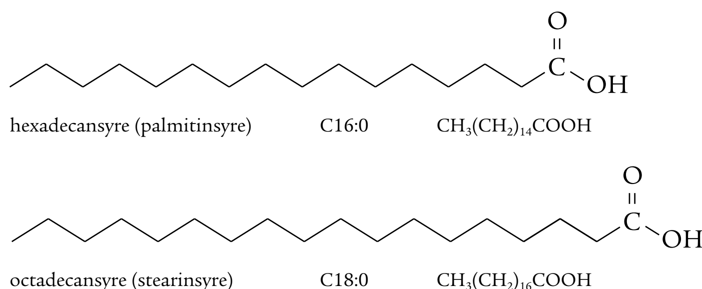
Hydroxygruppen er den eneste polære gruppe i dette store molekyle, som derfor er upolært.

Når man taler om fedtstoffer, tænker man først og fremmest på de såkaldte *triglycerider*, som er langt den vigtigste form for fedtstoffer. Et triglycerid er en ester af alkoholen propan-1,2,3-triol (glycerol). Triglycerider dannes ved kondensation af glycerol med tre carboxylsyremolekyler, som kan være ens eller forskellige:



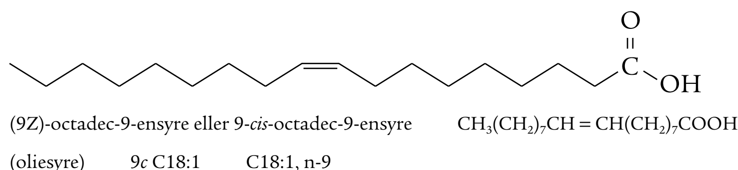
De carboxylsyrer, som indgår i naturlige triglycerider, kaldes *fedtsyrer*. Fedtsyrerne har et lige antal C-atomer. Det er, fordi cellerne danner fedtsyrerne ud fra ethansyreenheder. Alle fedtsyrer er uforgrenede, og de vigtigste indeholder 16 eller 18 carbonatomer.

Man skelner mellem mættede, monoumættede og polyumættede fedtsyrer. De to mættede fedtsyrer med henholdsvis 16 og 18 carbonatomer har følgende formler og navne:



Som regel bruger man trivialnavnene palmitinsyre og stearinsyre. Ægte stearin er en blanding af de to syrer. Betegnelserne C16:0 og C18:0 angiver, at fedtsyrerne indeholder henholdsvis 16 og 18 carbonatomer og ingen carbon-carbon-dobbeltbindinger.

Oliesyre er den vigtigste monoumættede fedtsyre:

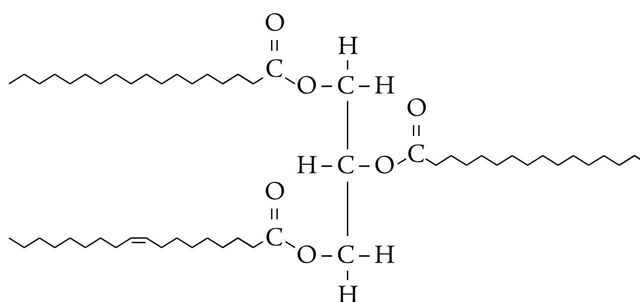


Ved systematisk navngivning skal C-atomet i carboxylgruppen have nummer 1. De naturlige, umættede fedtsyrer er alle opbygget med *Z*-struktur omkring dobbeltbindingen. *Z*-strukturen svarer til den ældre betegnelse *cis*. Traditionelt benyttes *cis*/*trans*-notationen frem for *Z*,*E* ved beskrivelsen af fedtsyrerne, og det gør vi også i det følgende. Betegnelsen 9*c* C18:1 angiver, at fedtsyren indeholder 18 C-atomer og én dobbeltbinding; den udgår fra C-atom nr. 9, og der er *cis*-opbygning ved carbon-carbon-dobbeltbindingen.

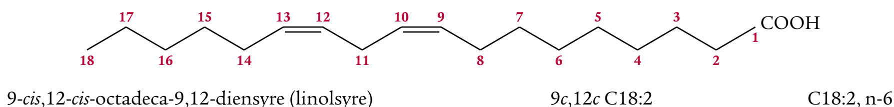
Man anvender også et andet system, hvor man nummererer carbonatomerne i fedtsyrekæden fra den »forkerte« ende, dvs. man starter nummereringen på methylcarbonatomet, som betegnes n eller omega. n-9 eller omega-9 (ω-9) angiver, at dobbeltbindingen udgår fra carbonatom nr. 9 regnet fra methyl-enden (dobbeltbindingen i oliesyre sidder lige midt i molekylet).

Det kan være praktisk at nummerere fra methyl-enden. Det hænger sammen med, at organismen i nogen grad kan omdanne fedtsyrerne, fx forlænge fedtsyrekæden med to carbonatomer. Disse omdannelser af fedtsyren sker fra carboxyl-enden. Hvis man starter nummereringen ude i methyl-enden, opnår man, at nummereringen af de »gamle« carbonatomer er uændret på trods af forlængelsen af fedtsyrekæden.

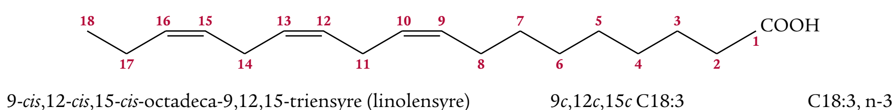
Som eksempel anføres formlen for et fedtstofmolekyle, der er dannet af tre forskellige fedtsyrer, nemlig stearinsyre, palmitinsyre og oliesyre:



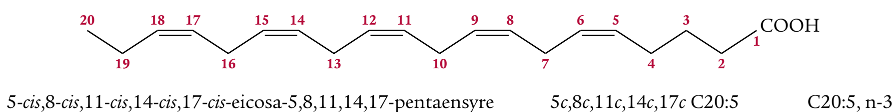
Polyumættede fedtsyrer indeholder som nævnt to eller flere carbon-carbon-dobbeltbindinger. Eksempler:



9-*cis*,12-*cis*-octadeca-9,12-diensyre (linolsyre) 9*c*,12*c* C18:2 C18:2, n-6



9-*cis*,12-*cis*,15-*cis*-octadeca-9,12,15-triensyre (linolensyre) 9*c*,12*c*,15*c* C18:3 C18:3, n-3



5-*cis*,8-*cis*,11-*cis*,14-*cis*,17-*cis*-eicosa-5,8,11,14,17-pentaensyre 5*c*,8*c*,11*c*,14*c*,17*c* C20:5 C20:5, n-3

Fedtstoffer fra dyr (animalske fedtstoffer) har et relativt stort indhold af mættede fedtsyreenheder. Animalske fedtstoffer (fx smør,

oksefedt, svinefedt) er faste ved stuetemperatur. Derimod er fedtstoffer fra planter (vegetabilske fedtstoffer) normalt væsker, og de kaldes planteolier. I husholdningen bruger man fx rapsolie, vindruekerneolie, solsikkeolie og olivenolie.

Vegetabilske fedtstoffer har et stort indhold af umættede fedtsyreenheder. Dobbeltbindingerne nedsætter åbenbart fedtstoffets smeltepunkt. Fedtstoffer i dyr, der lever i vand (fisk, sæler og hvaler), har ligeledes et stort indhold af umættede fedtsyreenheder, og fedtstofferne fra disse dyr er flydende.

Ernæringsforskere anbefaler, at man spiser en fedtfattig kost. Især skal man prøve at undgå de mættede fedtsyrer, som menes at kunne give hjerte-kar-sygdomme (åreforkalkning, blodpropper).

Den tidligere anførte eicosapentaensyre (C20:5, n-3) omtales sammen med docosahexaensyre (C22:6, n-3, se opgave 167) som de *marine* fedtsyrer. De findes i betydelig mængde fx i torsk og makrel. Man mener, at disse n-3-fedtsyrer kan nedsætte risikoen for at få hjerte-kar-sygdomme.



Figur 126. Rapsolie er en spiseolie med et stort indhold af monoumættede fedtsyreenheder, som gør den velegnet som stegeolie.

OPGAVE

166. Hvor mange forskellige triglyceridmolekyler kan der dannes af de tre fedtsyrer palmitinsyre, stearinsyre og oliesyre? (Et triglyceridmolekyle kan godt indeholde to eller eventuelt tre ens fedtsyrekæder. Husk også at se efter asymmetriske carbonatomer).

167. Den uforgrenede alkan med 22 carbonatomer hedder docosan. Tegn strukturformlen for fedtsyren:
4-*cis*,7-*cis*,10-*cis*,13-*cis*,16-*cis*,19-*cis*-docosa-4,7,10,13,16,19-hexaensyre.
Argumentér for, at denne fedtsyre skal betegnes C22:6, n-3.

168. Palmekernefedstoffet palmin kan normalt købes i forretningerne ved juletid. Palmin er et fast fedstof. Er palmin opbygget af mættede eller umættede fedtsyreenheder?

Kemiske reaktioner med fedtstoffer

Umættede fedtstoffer kan deltage i additionsreaktioner, fx adderer de let dibrom. Ved at måle, hvor meget dibrom et fedtstof kan addere, kan man bestemme, hvor umættet fedtstoffet er.

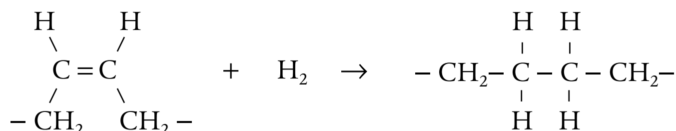
Traditionelt angives graden af umættethed som et *iodtal*, se tabel 30 (på næste side). Iodtallet angiver, hvor mange gram I_2 100 g

fedtstof kan addere. Man ser i tabellen, at animalske fedtstoffer som oksetalg, svinefedt og smørfedt har et lavt iodtal. Disse fedtstoffer er hovedsagelig dannet af mættede fedtsyrer. I modsætning hertil har vegetabilske fedtstoffer som olivenolie og især vindruekerneolie et relativt stort indhold af umættede fedtsyrekæder.

Tabel 30. Iodtal og forsæbningstal for nogle fedtstoffer. De to tal forklares i teksten.

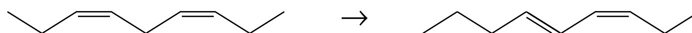
Fedtstof	Iodtal ($g\ I_2$ pr. 100 g fedtstof)	Forsæbningstal (mg KOH pr. g fedtstof)
Smørfedt	26-38	210-230
Svinefedt	63-79	193-198
Oksetalg	35-42	196-200
Sildeolie	102-149	170-194
Olivenolie	78-88	185-196
Rapsfrøolie	94-106	168-179
Vindruekerneolie	125-157	176-192

Med en passende katalysator (fx nikkel) kan umættede fedtstoffer addere dihydrogen:



Denne reaktion benyttes ved fremstilling af margarine. Man omdanner umættet fedt til mættet fedt for at få et fast produkt, som man kan sælge som bagemargarine eller stegemargarine. Processen kaldes *hærdning* af fedtstoffet.

Man fjerner ikke alle dobbeltbindingerne ved hærdningen. Det viser sig, at opbygningen ved en del af de tilbageværende dobbeltbindinger kan være omdannet fra *cis*-form til *trans*-form. Eventuelt sker det samtidig med, at dobbeltbindingen skifter plads:



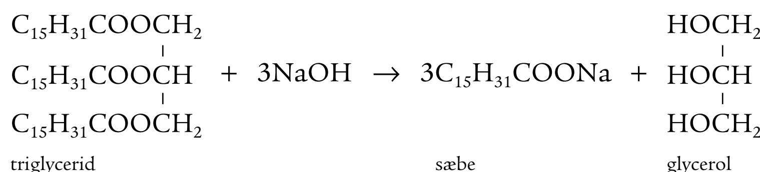
Herved er dobbeltbindingerne blevet *konjugerede*, dvs. der er netop én enkeltbinding mellem dem. Forekomsten af de unaturlige *trans*-fedtsyrekæder i hærdet margarine giver anledning til nogen bekymring, idet man mener, at indtagelse af *trans*-fedtsyrer forøger risikoen for hjerte-kar-sygdomme.

Visse typer margarine kan have et stort indhold af *trans*-fedtsyrekæder. I Danmark vedtog man i 2004, at højst 2 % af fedtet i alle fødevarer, der bliver solgt i Danmark, må være transfedtsyrer. Det gælder også importerede varer. I øvrigt skal man også være opmærksom på, at der kan ske en omdannelse fra *cis* til *trans*, når fedtstoffer opvarmes kraftigt, fx ved stegning.



Figur 127. Pommes frites stegt i 'brugt' olie kan indeholde betydelige mængder af transfedtsyrer.

Ionforbindelser af fedtsyreioner med opbygningen RCOONa og RCOOK anvendes som sæbe. Man kan fremstille sæbe ved at *forsæbe* et fedtstof. Som eksempel kan vi tage forsæbningen af tripalmitat:



Der anvendes en varm, ret koncentreret NaOH-opløsning. Ved reaktionen får man en blanding af glycerol, sæbe, vand og overskud af NaOH. Sæben fældes ud ved tilsættning af en mættet NaCl-opløsning, hvorimod glycerol og NaOH bliver i opløsningen. Sæben skilles fra opløsningen, renses og tørres. Skal sæben anvendes som håndsæbe, tilsættes der farvestof, konserveringsmiddel og eventuelt parfume, og sæben presses i den ønskede form.



Figur 128. Sæbe fremstilles ved basisk hydrolyse af fedtstoffer.

Hvis man gennemfører forsæbningen med KOH i stedet for NaOH, dannes der kaliumsæbe, som er blødere end natriumsæbe.

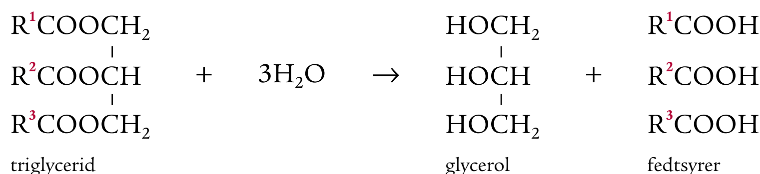
Man karakteriserer fedtstoffer med et såkaldt *forsæbningstal*, se tabel 30. Forsæbningstallet angiver, hvor mange milligram KOH der bruges til forsæbning af 1 g fedtstof. Fedtstoffet og KOH reagerer i forholdet 1:3. Et stort forsæbningstal må betyde, at 1 g fedtstof indeholder en relativt stor stofmængde fedtstof, dvs. fedtstoffets molare masse er relativt lille. Det betyder, at fedtstoffet indeholder ret korte fedtsyrekæder.

Smørfedt har et højt forsæbningstal, fordi molekylerne har et relativt stort indhold af fedtsyrekæder med 12, 14 og 16 carbonatomer, hvorimod fedtsyrekæder med 18 carbonatomer er helt dominerende i fx vindruekerneolie.

Spiseolier udvindes af fedtholdige frugter. Olivenolie fås fra frugtkødet på oliven. I andre tilfælde udvinder man olien af frugtkerner, fx vindruekerner eller solsikkefrø. Under udvindingen af olien kan der starte en enzymatisk hydrolyse af fedtstoffet, hvorved der dannes frie fedtsyrer, som giver olien en dårlig smag. Hvis

de dannede fedtsyrer kan fordampe, vil det kunne lugtes. Fx vil en hydrolyse af smørfedt give en karakteristisk lugt af den ildelugtende butansyre (smørsyre).

Ved en fuldstændig hydrolyse af et triglycerid bliver reaktionsskemaet:



Under opbevaring og brug af fedtstoffer vil der også i større eller mindre grad ske en hydrolyse. I et fedtstof, som har været opbevaret længe, eller et fedtstof, som har været opvarmet flere gange, fx fritureolie, kan man ofte både lugte og smage, at der er frie fedtsyrer til stede.

Indholdet af frie fedtsyrer kan bestemmes ved en syre-basetitrering. Resultatet angives som et *syretal*. Dette tal angiver antal milligram KOH, der bruges til neutralisation af de frie fedtsyrer i 1 g fedtstof. Syretallet bør være så lavt som muligt.

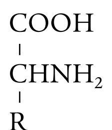
OPGAVE

169. I teksten er anført et reaktionsskema for dannelse af *trans*-fedtsyre. Skriv formlerne for det viste brudstykke af en fedtsyrekæde før og efter reaktionen, idet samtlige C- og H-atomer i brudstykket angives. Formlerne skal vise den rumlige opbygning omkring dobbeltbindingerne.

170. En fysiologisk forbrænding af fedtstoffer og carbohydrater er en fuldstændig oxidation af stofferne til CO_2 og H_2O. Betragt opbygningen af fedtstoffer og carbohydrater, og prøv at forklare, hvorfor fedtstoffers fysiologiske brændværdi (38 kJ/g) er meget større end carbohydraters (17 kJ/g).

Aminosyrer

Proteiner består af aminosyrer, som er bundet sammen i en lang kæde. Der indgår ca. 20 forskellige aminosyrer i proteinerne. Bortset fra en enkelt aminosyre, hvor aminogruppen sidder i en ring, har alle disse aminosyrer en formel af følgende type:

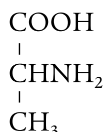


2-aminosyre

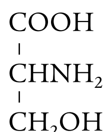
Der er tale om 2-aminosyrer, da aminogruppen sidder på C-atom nr. 2, idet nummereringen starter ved C-atomet i carboxylgruppen. Forskellen mellem aminosyrerne er gemt i den gruppe, som er betegnet R i formlen. R kan være fx H, CH_3 eller CH_2OH:



aminoethansyre (glycin)



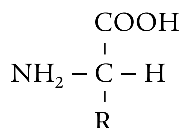
2-aminopropansyre (alanin)



2-amino-3-hydroxypropansyre (serin)

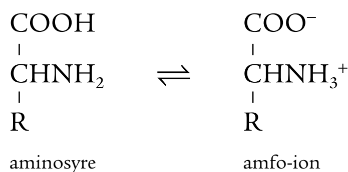
De systematiske navne bruges sjældent. Man bruger navnene i parentes.

Bortset fra tilfældet, hvor R er lig med H, er C-atom nr. 2 asymmetrisk. De naturligt forekommende aminosyrer er L-former, dvs. aminogruppen sidder til venstre i en fischerprojektion, hvor carboxylgruppen er øverst:



L-aminosyre

Aminosyrerne indeholder en syregruppe og en basegruppe, og derfor kan der ske en hydronoverførsel *inden for* molekylet:



aminosyre amfo-ion

Den dannede såkaldte *amfo-ion* er meget polær. Man antager, at ligevægten ligger langt mod højre; så godt som alle aminosyremo-

lekyler er omdannet til amfo-ioner. Det gælder også i krystallinsk tilstand. Som følge heraf er aminosyrerne højtsmeltende stoffer med smeltepunkter mellem 200 °C og 300 °C, og de fleste er meget letopløselige i vand. De er tungtopløselige i organiske opløsningsmidler.

OPGAVE

171. Tegn strukturformler for følgende aminosyrer:

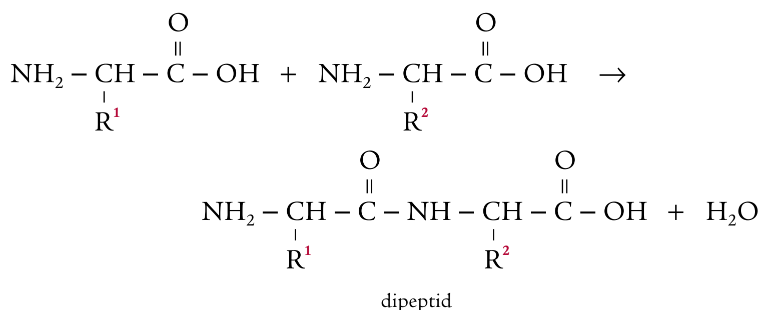
a) 2-amino-3-methylbutansyre (valin)

b) 2-amino-3-hydroxybutansyre (threonin)

c) 2-aminopentandisyre (glutaminsyre).

Proteiner

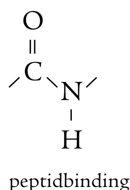
To aminosyremolekyler kan reagere med hinanden og danne et såkaldt *dipeptid*:



dipeptid

Det skal dog fremhæves, at denne reaktion mellem to aminosyrer kun kan gennemføres ad omveje i laboratoriet.

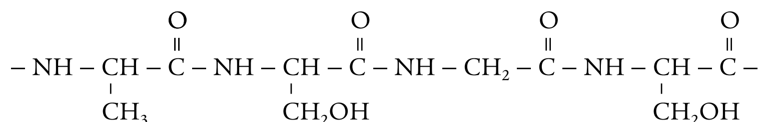
På det sted, hvor de to aminosyrer er bundet sammen, har man en plan struktur med følgende opbygning:



peptidbinding

Som anført kaldes denne struktur en *peptidbinding*. Dannelsen af dipeptidet svarer til dannelsen af et amid.

Dipeptidet har en fri aminogruppe i den ene ende og en fri carboxylgruppe i den anden. Begge ender er derfor i stand til at danne en peptidbinding til andre aminosyremolekyler, hvorved der dannes en lang *peptidkæde*, fx:

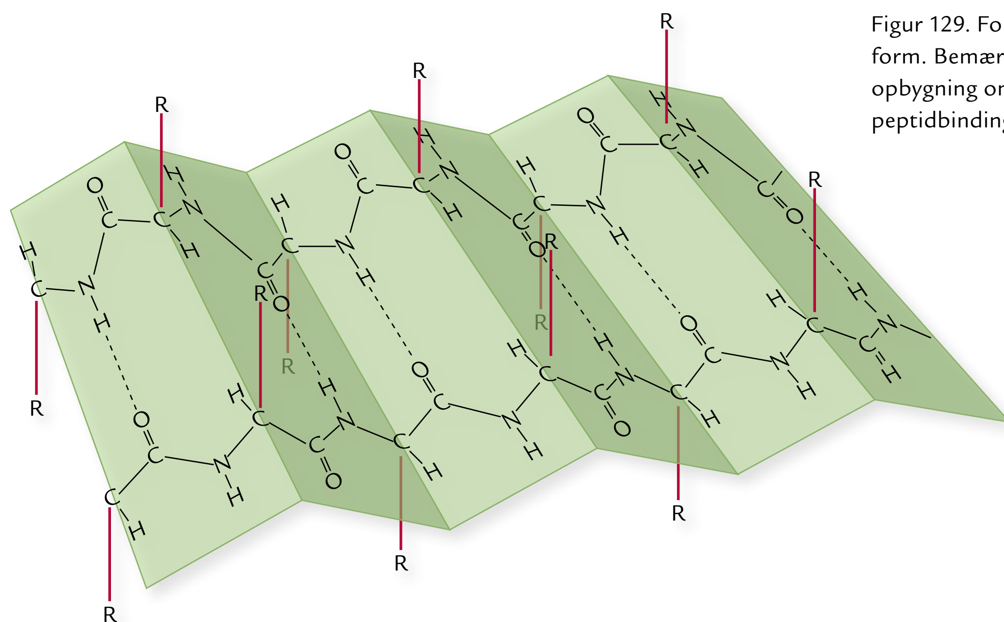


Dette stykke peptidkæde er dannet af fire aminosyrer. Læst fra venstre er det alanin, serin, glycin og serin igen. Formler for disse aminosyrer ses på side 239.

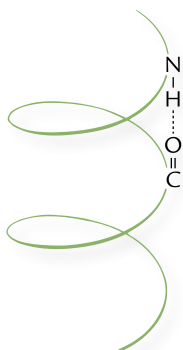
I proteinerne kan der være fra ca. 50 til over 1000 aminosyreenheder i kæden, afhængigt af hvilket protein der er tale om. Aminosyrerækkefølgen er naturligvis forskellig fra protein til protein.

Der er to typiske rumlige opbygninger for peptidkæder, nemlig *foldebladsform* og *spiralform*. Figur 129 viser foldebladsformen.

Flere peptidkæder ligger ved siden af hinanden, og de holdes sammen af hydrogenbindinger, som går fra N–H i den ene kæde til C=O i nabokæden.

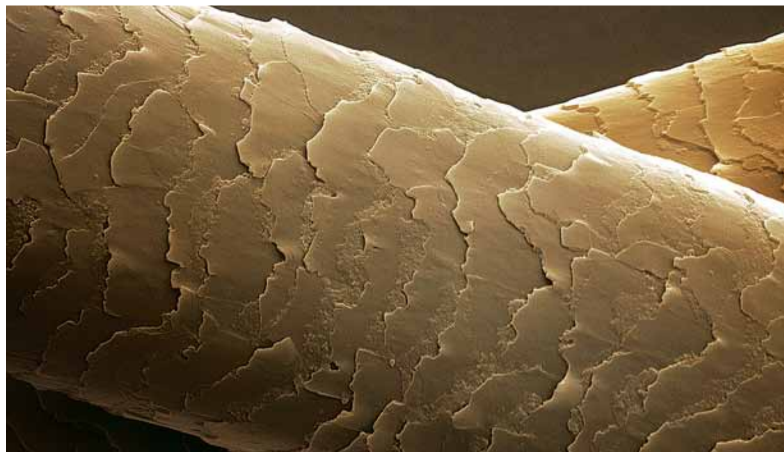


Figur 129. Foldebladsform. Bemærk den plane opbygning omkring hver peptidbinding.



Figur 130. En skematisk gengivelse af en proteinkædes spiralform.

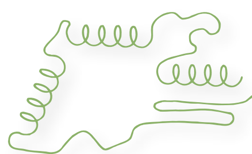
Spiralformen er skitseret på figur 130. Spiralformen fastholdes af hydrogenbindinger, som går fra N–H i den ene vinding til C=O i nabovindingen. Der er 3,7 aminosyreenheder pr. omgang i spiralen. Spiralen kaldes en *helix*. Opklaringen af proteinkæders rumlige struktur skyldes især amerikaneren *Linus Pauling*.



Figur 131. Menneskehår fotograferet med et scanning-elektronmikroskop (SEM), forstørret ca. 1000 gange. Hårets yderside kaldes kutikula og er dækket af overlappende lag, som indeholder proteinet keratin.

En del proteiner har *fiberstruktur*, og disse proteiner findes i hår, muskler og sener. Uld og silke er eksempler på fiberproteiner. I nogle fiberproteiner, fx silke, har peptidkæderne foldebladsform. I andre fiberproteiner, fx uld, har peptidkæderne spiralform, og fibrene bliver så dannet af flere spiraler, som ligger ved siden af hinanden. Fiberproteinerne er uopløselige i vand.

Andre proteiner danner nærmest *kugleformede* molekyler. Figur 132 viser skematisk peptidkædens form i et sådant protein. Man ser, at kæden antager spiralform tre forskellige steder.



Figur 132. En skematisk gengivelse af proteinkædes struktur i et »kugleformet« protein.

Mange af de kugleformede proteiner kan opløses i vand. Som eksempel kan nævnes æg-albumin fra hønseæggehvide. Hvis man opvarmer en opløsning af dette stof, fælder proteinet ud. Der er sket en såkaldt *denaturering* af proteinet, se nedenfor.

Et andet eksempel på et opløseligt protein er casein, som findes i mælk. Man kan få casein til at fælde ud ved fx at tilsætte eddikesyre til lunken skummetmælk. Surmælksost fremstilles ved syrning af mælk, hvorved caseinen fælder ud.

Ved opvarmning af et protein *denatureres* det. For et opløseligt protein viser denatureringen sig blandt andet ved, at proteinets opløselighed nedsættes stærkt. Ved denatureringen sker der ingen ændring af peptidbindingerne, men proteinets rumlige struktur

ødelægges. Kogning af æg er et dagligdags eksempel på denaturering. Ved denatureringen stivner æggehviden.

Som tidligere nævnt udgør protein en væsentlig bestanddel af alle enzymer. Enzymet mister sin virkning, hvis proteinet denatureres. Enzymer kan derfor ikke virke ved høj temperatur. Enzymerne i vores krop mister typisk deres virkning på grund af denaturering, hvis temperaturen kommer noget over 40 °C.

De fleste vaskemidler indeholder proteinspaltende enzymer, såkaldte proteaser. Mange pletter på tøj indeholder protein. Ved vaskeprocessen spalter enzymet proteinet i mindre, vandopløselige brudstykker. Nogle vaskemidler indeholder også fedtspaltende enzymer, kaldet lipaser. På vaskemiddeldeklarationer kan man læse, at enzymerne mister deres virkning ved høj temperatur.

Proteiner danner violette komplekser med Cu^{2+} i stærkt basisk opløsning. Det kan man bruge til at undersøge, om en opløsning indeholder protein. Opløsningen gøres stærkt basisk ved tilsætning af NaOH, hvorefter der tilsættes lidt 0,1 M $CuSO_4$. Hvis opløsningen indeholder protein, farves den violet.



Figur 133. Når man steger et spejlæg, denaturerer proteinet i ægget på grund af den høje temperatur.

OPGAVE

172. Et molekyle alanin (2-aminopropansyre) og et molekyle glycin (aminoethansyre) bindes sammen med en peptidbinding. Det kan føre til to forskellige dipeptider. Tegn strukturformler for de to dipeptider.

173. Opgaven handler om det kunstige sødemiddel aspartam (NutraSweet), der søder ca. 200 gange kraftigere end almindeligt sukker. Aspartam er en methylester af et dipeptid af de to aminosyrer asparaginsyre (2-aminobutandisyre) og phenylalanin (2-amino-3-phenylpropansyre).

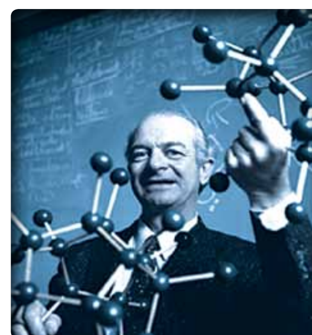
a) Tegn strukturformlerne for asparaginsyre og phenylalanin.

b) Tegn derefter strukturformlen for det dipeptid, som dannes, hvis aminogruppen i phenylalanin kondenseres med syregruppen på carbonatom nr. 1 i asparaginsyre.

c) Aspartam er en methylester af dette dipeptid. Esteren dannes ved kondensation af syregruppen i dipeptidets phenylalanin-ende med methanol. Tegn strukturformlen for aspartam.

d) Aspartam mister efterhånden sin sødende virkning i sure opløsninger. Hvordan kan det forklares?

(Spørgsmål b) og c) redegør for aspartams opbygning rent formelt. Det er ikke fremstillingsmetoden, der er beskrevet).



Linus Pauling
1901-1994
Amerikansk kemiker og pacifist. Han har især arbejdet med emnet kemisk binding, hvor han bl.a. har spillet en væsentlig rolle ved indførelsen af elektronegativitetsbegrebet. Desuden har han beskæftiget sig med kemiske strukturproblemer, fx opstillet de mulige rumlige strukturer for proteinkæder. Pauling har også udført en væsentlig indsats som forfatter af lærebøger i kemi. Modtager af nobelprisen to gange, kemiprisen (1954) og fredsprisen (1962).

OPGAVE

174. På side 241 er der vist et udsnit af en proteinkæde, som indeholder fire aminosyreenheder. Betragt dette udsnit og beregn, hvor mange masse% nitrogenindholdet udgør af den samlede masse. (Nitrogenindholdet varierer naturligvis fra protein til protein. Normalt regner man med, at proteiner indeholder 16 masse% nitrogen).

Opsamling

Test din viden om kemien i fødevarer. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B7a

carbohydrat	monosaccharid	D- og L-form
α- og β-form	aldo- og ketohexose	disaccharid
polysaccharid	mættet og umættet fedt	iodtal
forsæbningstal	syretal	aminosyre
protein	fysiologisk brændværdi	



Notatark B7b

Du skal nu være i stand til:

1. at forklare den grundlæggende opbygning af et carbohydrat, at gøre rede for forskellen på et monosaccharid, et disaccharid og et polysaccharid samt at give eksempler på carbohydrater af de tre sidstnævnte typer;
2. at forklare, hvorledes man skelner mellem D-formen og L-formen af et monosaccharid;
3. at forklare forskellen på, om en hexose er en aldoform eller en ketoform, samt forklare hvordan ringslutningen foregår;
4. at forklare forskellen på opbygningen af fx glucose på α- og β-form samt forklare, hvilken betydning det får for en polysaccharidkædes rumlige struktur, om den er opbygget af α-glucoseenheder eller β-glucoseenheder;
5. at gøre rede for, hvordan man udfører Fehlings prøve på carbohydrater, og forklare, hvad en sådan undersøgelse fortæller om carbohydraterne;
6. at opskrive et reaktionsskema for dannelsen af et triglycerid ud fra propan-1,2,3-triol og tre fedtsyrer og at anføre reaktionstype;

7. at forklare, hvilke oplysninger der fås om et fedtstof ved bestemmelse af dets iodtal, dets forsæbningstal og dets syretal;
8. at forklare strukturen af en aminosyre, hvordan en peptidbinding dannes ved kondensation af to aminosyrer samt at skitsere strukturen for et protein;
9. at forklare, hvordan en ideel kost bør sammensættes med hensyn til protein, fedt og kulhydrat, og hvad der forstås ved disse stoffers fysiologiske brændværdi;
10. at redegøre for carbohydraters, triglycerider og proteiners fysiske egenskaber som fx smeltepunkt og opløselighedsforhold, ved at betragte stoffernes strukturformler.

8 Uorganisk kemi

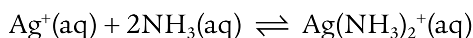
Den 12 km lange og op til 41 m høje Stevns Klint er opbygget af en tyk aflejring af næsten rent calciumcarbonat, som nederst består af et lag af blød skrivekridt, øverst af noget hårdere limsten. Mellem de to lag findes et tyndt, brunt lag såkaldt fiskeler, der bl.a. indeholder usædvanlig store mængder af det sjældne grundstof iridium. Fiskelerslaget blev dannet for 65 millioner år siden ved det meteornedslag, som menes at have skabt klimaændringerne, der bl.a. udryddede dinosaurerne.

Uorganisk kemi

I dette kapitel skal vi se lidt nærmere på kemien for nogle andre grundstoffer end carbon. Traditionelt betegner man denne del af kemien for uorganisk kemi. Som man vil opdage, er det ikke praktisk muligt at adskille organisk og uorganisk kemi.

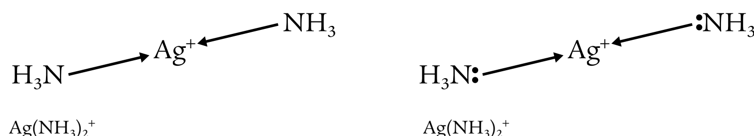
Komplekser

I det følgende vil begrebet *kompleks* flere gange blive omtalt. I kemi er et kompleks en sammensat partikel bestående af en metalion bundet til et antal *ligander*, som kan være neutrale molekyler eller negative ioner. Antallet af ligander kaldes for metalionens *koordinationstal*. Vi har flere gange tidligere mødt begrebet komplekser, fx i forbindelse med Tollens reagens, hvor der optræder den komplekse ion $Ag(NH_3)_2^+$, som dannes, når Ag^+ og NH_3 reagerer med hinanden:



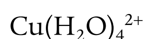
$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

Ligevægten ligger langt mod højre. I det viste eksempel er Ag^+ metalionen, NH_3 er ligand, og koordinationstallet er 2. En kompleksbinding kan angives med en pil fra liganden over mod metalionen:



Skrivemåden til højre viser, at kompleksbindingen opstår ved en forskydning af et ledigt elektronpar fra liganden over mod metalionen. Kompleksbindingen kan betragtes som en slags kovalent binding, hvor begge elektroner til bindingen kommer fra liganden. En ligand må altså nødvendigvis indeholde et ledigt elektronpar. Nogle ligander kan danne mere end én kompleksbinding til en metalion.

Et andet eksempel på et kompleks er Cu^{2+}-ionen, som i vandig opløsning er komplekst bundet til fire vandmolekyler:

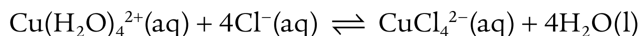


$$Cu(H_2O)_4^{2+}$$



Figur 134. Den komplekse ion $Cu(H_2O)_4^{2+}$ giver en blå, vandig opløsning, og $CuCl_4^{2-}$ giver en gul, vandig opløsning.

Hvis der til en vandig opløsning af kobber(II)ioner tilsættes koncentreret saltsyre, således at $[Cl^-]$ bliver meget stor, vil de fire vandmolekyler i $Cu(H_2O)_4^{2+}$ blive udskiftet med fire Cl^-:



$$Cu(H_2O)_4^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CuCl_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l)$$

Kompleksets ladning er lig med summen af ladningerne for metalionen og liganderne.

Det er især metalioner fra grupperne 3 til 12, der danner komplekser, men enkelte metalioner fra hovedgrupperne som fx Al^{3+} og Ca^{2+} har også nogen tilbøjelighed til at danne komplekser.

Vi vender mere indgående tilbage til komplekser i *Basiskemi A*.

Calcium



Humphry Davy
1778-1829
Selvlært engelsk kemiker og fra 1802 professor i kemi ved Royal Institution i London. Davy fremstillede som den første metallisk calcium i 1808. Det skete ved elektrolyse. Han var også den første til at fremstille de frie grundstoffer kalium, natrium, magnesium, strontium og barium.

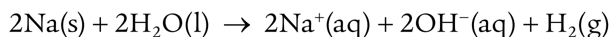
Calcium er grundstof nr. 20 og står i gruppe 2 (II) i grundstoffernes periodesystem. Det er et blødt, gråt metal, der ikke findes frit i naturen; calcium findes som forbindelser, der indeholder Ca^{2+}.

Metallisk calcium er temmelig reaktionsvilligt. Kommer metallet i kontakt med luft, vil det straks reagere med luftens dioxygen og blive dækket af et tyndt lag calciumoxid:

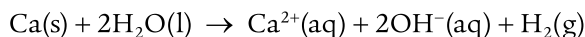


$$2Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2CaO(s)$$

Metallet kan i lighed med natrium reagere med vand under dannelse af dihydrogen:



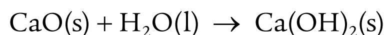
$$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$$



$$Ca(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$$

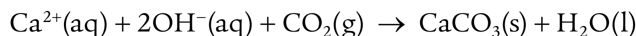
Der dannes en opløsning af ionforbindelsen calciumhydroxid, som er ret tungtopløseligt med et opløselighedsprodukt $K_o(Ca(OH)_2) = 6{,}71 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{M}^3$. Bruger man tilstrækkelige mængder calcium, begynder der at bundfældes calciumhydroxid, når reaktionen har forløbet et stykke tid.

Calciumhydroxid kan også dannes ved blanding af CaO og H_2O:



$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

I laboratoriet kaldes en mættet opløsning af calciumhydroxid for kalkvand, og den bruges til at påvise CO_2, idet der dannes et hvidt bundfald af $CaCO_3$, når der bobles CO_2 gennem kalkvandet:



$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$



Figur 135. Når CO_2 bobler gennem kalkvand, dannes det tungtopløselige $CaCO_3$.

Ca^{2+} danner normalt tungtopløselige ionforbindelser, dog ikke med eksempelvis NO_3^{-}, Cl^{-}, Br^{-} og I^{-}. Den mest udbredte calciumforbindelse er calciumcarbonat, $CaCO_3$, som findes i ret ren form mange steder i verden i form af fx kalksten, kridt og marmor. Også i Danmark findes store forekomster af kalk, bl.a. i Fakse Kalkbrud og ved Møns og Stevns klinter. Kalk er et af de få råstoffer, der i Danmark udvindes ved minedrift. Meget af den udvundne kalk bruges til fremstilling af cement og mørtel, men en del bruges også ved papirfremstilling. Desuden bruges calciumcarbonat fx som slibemiddel i tandpasta og som tilsætningsstof i tyggegummi.

Et voksent menneske indeholder ca. 1 kg calcium, der hovedsagelig findes i knogler og tænder i form af en phosphatforbindelse, som kaldes hydroxyapatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Det er en ionforbindelse, som består af ionerne Ca^{2+}, PO_4^{3-} og OH^{-}. Så vidt vides er der ingen sundhedsskadelige virkninger fra calcium, men til gengæld kan det give problemer, hvis mennesker med alderen mister knoglemasse, idet det svækker knoglernes styrke. Sygdommen kaldes osteoporose eller knogleskørhed. Man kan som forholdsregel spise kalktabletter, men en alsidig kost og motion er lige så vigtig.

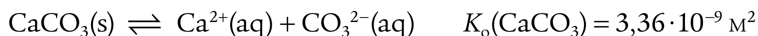
De vigtigste kilder til calcium er mejeriprodukter, grøntsager som grønkål og broccoli samt nødder og frø.



Figur 136. Marmor er en særlig hård form af calciumcarbonat, som er velegnet til byggeri og udsmykning.

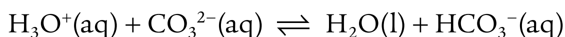
Kalk og hårdt vand

Calciumcarbonat (kalk) er tungtopløseligt i vand. Vi tænker os, at vi har noget kalk i ligevægt med ionerne i vandig opløsning:



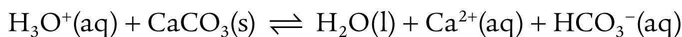
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_o(CaCO_3) = 3{,}36 \cdot 10^{-9}\ \text{M}^2$$

Carbonat er en base. Hvis vi tilsætter syre til systemet, gør vi carbonatkoncentrationen mindre:



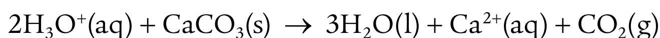
$$H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + HCO_3^-(aq)$$

Som følge af formindskelsen af $[CO_3^{2-}]$ går der mere kalk i opløsning. Det kan vi angive ved at skrive følgende reaktionsskema:



$$H_3O^+(aq) + CaCO_3(s) \rightleftharpoons H_2O(l) + Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Det er blot en sum af de to første reaktionsskemaer. Hvis der tilsættes overskud af syre, undviger der carbondioxid:



$$2H_3O^+(aq) + CaCO_3(s) \rightarrow 3H_2O(l) + Ca^{2+}(aq) + CO_2(g)$$

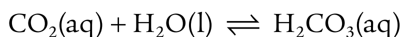


Figur 137. Når der dryppes syre på på kalk, dannes der CO_2.

Man ser, at det bruser, når man hælder syre på kalk. Det er naturligvis dannelsen af gasformig carbondioxid, som giver brusevirkningen.

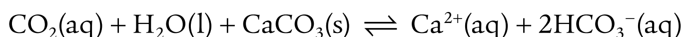
Reaktionen mellem kalk og syre har betydning i en række sammenhænge. I husholdningen fjerner man kalk med syre, hyppigt ethansyre eller citronsyre. Syreregn angriber bygningsværker m.m. ved at reagere med $CaCO_3$. Man kan modvirke forsuringen af marker, søer og vandløb ved at tilføre kalk.

Rodzonen er de øverste jordlag, hvor planternes rødder befinder sig, se figur 138. Der dannes CO_2 ved de biologiske processer i rodzonen, og når der siver regnvand ned gennem jorden, opløses en del af dette CO_2 i vandet. Det opløste CO_2 omdannes delvist til carbonsyre:



$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Vandets CO_2-indhold bevirker, at det kan opløse kalk:



$$CO_2(aq) + H_2O(l) + CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

Denne reaktion sker, hvis vandet siver ned gennem kalkholdige lag. Den dannede calciumhydrogencarbonat er i modsætning til calciumcarbonat letopløselig i vand. Reaktionen bevirker, at grundvandet bliver »hårdt«.

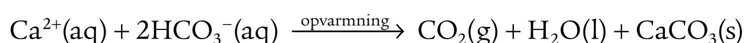
Hårdt vand har et relativt stort indhold af ioner. Særlig interesse har følgende ioner:



hårdt vand: Ca^{2+} Mg^{2+} HCO_3^- SO_4^{2-}

Vandet indeholder en del flere ioner, fx Na^+, Cl^- og NO_3^-.

Som nævnt blev kalken opløst på grund af vandets CO_2-indhold. Opløseligheden af CO_2 bliver mindre, hvis vandet opvarmes. Det betyder, at CO_2 undviger, når vandet opvarmes, og hvis der er tale om hårdt vand, udfældes kalken igen:



$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \xrightarrow{\text{opvarmning}} CO_2(g) + H_2O(l) + CaCO_3(s)$$

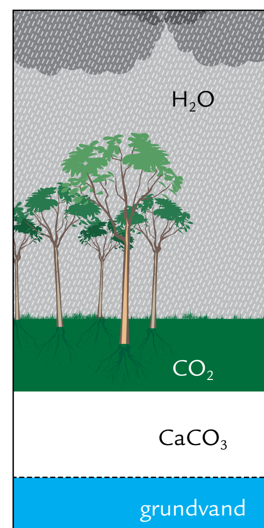
Kalkudfældningen ses som »kedelsten« i en kedel, som bruges til opvarmning af hårdt vand. Udfældningen af kalk kan også ske i kaffemaskiner, opvaskemaskiner og vaskemaskiner.

Hvis det hårde vand på sin vej ned gennem jordlagene når til hulrum, vil der fra vanddråbernes overflade undvige en smule carbondioxid, hvorved ligevægten nederst side 250 forskydes mod venstre. Herved udfældes lidt $CaCO_3$, som afsættes på hulens loft. Hvis denne proces sker mange gange og i lang tid, vil der dannes hængende drypsten (stalagtitter). På gulvet af hulen vil processen også kunne forløbe, og der vil dannes opretstående drypsten (stalagmitter).

Vands hårdhed angives i hårdhedsgrader (°dH). Det er en speciel enhed. Hvis man opløser 10 mg CaO i rent vand og fylder op til 1 liter, har opløsningen definitionsmæssigt hårdheden 1 °dH. Man kan vise, at 1 °dH svarer til $[Ca^{2+}] = 1{,}78 \cdot 10^{-4}$ M (se opgave 175 side 253). Da Mg^{2+} også bidrager til hårdheden af vandværksvand, svarer hårdheden 1 °dH i praksis til $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 1{,}78 \cdot 10^{-4}$ M.

Man skelner mellem følgende typer vand:

blødt vand:	0-10 °dH
middelhårdt vand:	10-20 °dH
hårdt vand:	over 20 °dH



Figur 138. Hårdt vand dannes, når regnvandet siver ned gennem en kalk- eller kridtholdig undergrund.

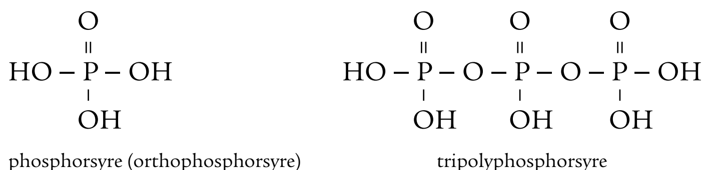


Figur 139. Stalagtitter og stalagmitter i Blanchard Springs Caverns, Arkansas, USA.

De fleste steder i Danmark er vandværksvandet middelhårdt. Vandet er blødt i visse egne af Midt- og Vestjylland.

Vask af tøj i vaskemaskine skal foregå i blødt vand, da man ellers risikerer udfældning af såkaldt kalksæbe under vaskeprocessen. Dertil kommer, at hårdt vand forringer effekten af de vaskeaktive stoffer i vaskemidlet. Vaskemidler indeholder et eller flere blødgøringsmidler. Jo hårdere vandet er, desto mere vaskemiddel skal man anvende for at få blødgjort vandet.

Det traditionelle blødgøringsmiddel i vaskepulver er »phosphat«. Som regel drejer det sig om natriumtripolyphosphat. For at forstå dette stofs opbygning betragter vi formlen for tripolyphosphorsyre:



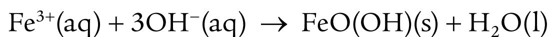
phosphorsyre (orthophosphorsyre)   tripolyphosphorsyre

Tripolyphosphorsyre er en pentahydron syre, der kan danne ionen tripolyphosphat, $P_3O_{10}^{5-}$, og natriumtripolyphosphat får dermed formlen $Na_5P_3O_{10}$. Tripolyphosphat blødgør vandet ved at $P_3O_{10}^{5-}$ binder Ca^{2+} og Mg^{2+} som komplekse ioner.

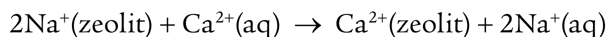
I vand omdannes tripolyphosphat langsomt til almindelig phosphat (orthophosphat). Udledningen af phosphatholdigt spildevand giver nogle miljøproblemer, som hænger sammen med, at phosphat er et »plantenæringsstof«, der stimulerer væksten af alger. På rensningsanlæg fjerner man phosphat ved at tilsætte en opløsning af $FeSO_4$. I spildevandet sker der en oxidation af de tilsatte Fe^{2+}-ioner til Fe^{3+}-ioner, som derefter udfælder phosphat. Bundfaldet har en kompliceret sammensætning, idet det foruden Fe^{3+} og PO_4^{3-} indeholder OH^-. Fældningen af phosphat kan beskrives ved følgende reaktionsskema:


$$5Fe^{3+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) + 9OH^-(aq) \rightarrow Fe_5(PO_4)_2(OH)_9(s)$$

Fældningen er mest effektiv ved en pH-værdi omkring 7. Ved højere pH-værdier begunstiges følgende reaktion:


$$Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow FeO(OH)(s) + H_2O(l)$$

Renses spildevandet på denne måde, er der *ingen* grund til at bruge phosphatfri vaskemidler. Hvis spildevandet derimod ikke renses for phosphat, er det måske en god idé at bruge phosphatfrie vaskemidler. De phosphatfrie vaskemidler indeholder bl.a. zeolit, som er et natriumaluminiumsilikat. Zeolit består af Na^+ og nogle store, negative ioner, som er opbygget af aluminium, oxygen og silicium. Natriumionerne i zeolitten kan bytte plads med calciumioner i vandet:



$$2Na^+(zeolit) + Ca^{2+}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(zeolit) + 2Na^+(aq)$$

En sådan proces kaldes en *ionbytning*. Mg^{2+} bindes på tilsvarende måde til zeolitten, mens vandet kommer til at indeholde Na^+, som ikke generer vaskeprocessen.

OPGAVE

175. Hvis man opløser 10 mg CaO i vand og fylder op til 1 liter, får man som nævnt en opløsning, der definitionsmæssigt har hårdheden 1 °dH. Vis, at $[Ca^{2+}]$ i opløsningen er $1{,}78 \cdot 10^{-4}$ M.

176. Phosphatholdige kunstgødninger fremstilles ud fra »råphosphat«, som består af tungtopløselige calciumforbindelser: $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3OH$ eller $Ca_5(PO_4)_3F$. Ved at lade råphosphaten reagere med svovlsyre får man opløselige phosphatforbindelser, idet PO_4^{3-} omdannes til HPO_4^{2-} eller $H_2PO_4^-$. Afstem følgende reaktionsskemaer:

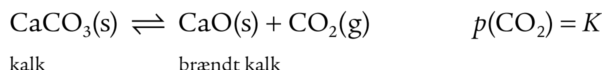
a) $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$

b) $Ca_5(PO_4)_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CaHPO_4 + H_2O$

c) $Ca_5(PO_4)_3F + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 + HF$.

Kalkbrænding

En vigtig bearbejdning af calciumcarbonat kaldes for *kalkbrænding*. Reaktionen går ud på, at man opheder calciumcarbonat (kalk) til høj temperatur (1100-1300 °C), hvorved stoffet spaltes til calciumoxid (»brændt kalk«) og carbondioxid. Gennemføres kalkbrændingen i en *lukket* beholder, indstiller der sig en ligevægt:



$$\underset{\text{kalk}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{brændt kalk}}{CaO(s)} + CO_2(g) \qquad p(CO_2) = K$$

I dette tilfælde indeholder »reaktionsbrøken« blot et enkelt partialtryk. De to faste stoffer indgår ikke, fordi de findes som rene stoffer. Vi har forudsat, at de to faste stoffer ikke »opløses« i hinanden.

Når man »brænder« kalk, er man naturligvis interesseret i, at omdannelsen af kalk til brændt kalk forløber *fuldstændigt*. Det opnår man ved at lave kalkbrændingen i et *åbent* system, hvor det dannede CO_2 føres bort. Hvis $p(CO_2)$ hele tiden er mindre end ligevægtskonstanten K, løber reaktionen helt til ende. Ved 1000 °C er $K = 11$ bar, så hvis man laver reaktionen ved denne temperatur, skal man blot sørge for, at $p(CO_2)$ holder sig under 11 bar.

Figur 140 viser en roterovn, der anvendes til kalkbrænding. Roterovnen er en ca. 100 m lang cylinder, der har en svag hældning. En motor drejer ovnen langsomt rundt. I den nederste ende indblæses luft og brændsel (kulstøv, olie eller naturgas). Flammen fra forbrændingen står et godt stykke ind i ovnen, og forbrændingsgasserne passerer op gennem ovnen og ud i den øvre ende.

Tilførslen af kalk sker i ovnens øvre ende. På grund af rotationen bevæger kalken sig langsomt ned gennem ovnen. Reaktionen sker, når kalken kommer ned i den varmeste del af ovnen. Det dannede CO_2 føres bort med luftstrømmen gennem ovnen.

Cementfremstilling minder om kalkbrænding, blot tilsættes kalken bl.a. noget ler inden brændingen i roterovnen. I Danmark



Figur 140. Roterovn til kalkbrænding (Faxe Kalk). Der kan produceres 300 ton brændt kalk i døgnet. Brændt kalk anvendes til vidt forskellige ting, bl.a. røgrensning på kraftværker, fremstilling af mørtel og i sukkerproduktionen.

fremstilles der cement på Aalborg Portland, hvor produktionen af cement i 2009 var på mere end 1,5 millioner tons.

Kalkbrænding og cementproduktion er meget energikrævende processer, og der forskes intenst i at energieffektivisere dem.

OPGAVE

177. Beregn, hvor meget CO_2 der dannes ved »brænding« af 1 kg $CaCO_3$.

Jern

Nydannede stjerner består i overvejende grad af hydrogen og helium. I store stjerner vil atomkerneprocesser kunne danne alle grundstoffer til og med nr. 26 (jern). Ved supernovaeksplosioner dannes de tungere grundstoffer, og samtidig slynges stjernemateriale ud i verdensrummet. Dette materiale kan på et tidspunkt indgå i dannelsen af planetsystemer som det, der omgiver Solen.

Lige da planeten Jorden blev dannet, var den flydende, og det meste af indholdet af jern endte inde i Jordens kerne. Da smeltet jern kan opløse andre metaller som nikkel, guld og platin, er disse forholdsvis sjældne i Jordens skorpe. Der blev imidlertid efterladt så meget jern i den tilgængelige del af Jorden, at jern her er det fjerdemest almindelige grundstof (4,7 %).

Jern er langt det vigtigste brugsmetal. Verdensproduktionen af jern er på ca. 890 millioner tons (2009) og ca. ti gange større end produktionen af alle øvrige metaller tilsammen. Jern indtager ikke denne plads, fordi det er det »bedste« metal. Faktisk bliver grundstoffet jern let oxideret, og bortset fra i sjældne jernmeteoritter findes det aldrig som frit grundstof i naturen i modsætning til fx ædle metaller som guld og platin. Dominansen som brugsmetal skyldes bl.a. den høje forekomst i den tilgængelige del af Jorden, og at det er let at renfremstille metallet ud fra forskellige naturlige jernforbindelser. Herudover er metallet let at forme og smede. Det smelter nemlig ved en forholdsvis lav temperatur, hvilket betyder, at det er relativt let at forarbejde. Endelig får man legeringer, som er meget stærke og modstandsdygtige, når man tilsætter mindre mængder af andre grundstoffer.

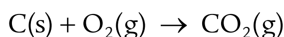
I kemiske forbindelser indgår jern som Fe^{2+} eller Fe^{3+}, altså med oxidationstallene +II og +III.

Fremstilling af jern



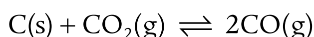
Figur 141. Jernmalm, her som Fe_2O_3.

Jern udvindes fra forskellige mineraler, der kaldes jernmalm. De vigtigste typer af jernmalm består af jernoxider, fx Fe_2O_3 eller Fe_3O_4, som kan opfattes som sammensat af FeO og Fe_2O_3. Man reducerer jernmalmen til jern i en højovn, se figur 142. Højovnen fyldes med koks (næsten helt ren carbon fremstillet af stenkul), jernmalm og calciumcarbonat (kalk, $CaCO_3$). Forneden i højovnen indblæses der en hed luftstrøm, hvorved koks forbrændes:



$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Den opadstigende strøm af carbondioxid omdannes dog hurtigt til carbonmonoxid ved reaktion med carbon:

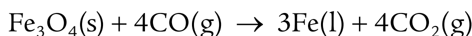


$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

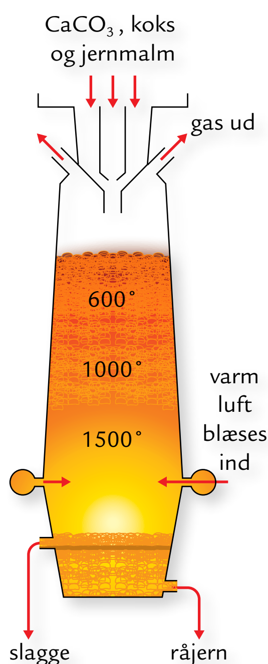
Carbonmonoxid reducerer jernoxider til jern. Dette foregår i flere trin, og bruttoreaktionerne er:



$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(l) + 3CO_2(g) \quad \text{og}$$



$$Fe_3O_4(s) + 4CO(g) \rightarrow 3Fe(l) + 4CO_2(g)$$



Figur 142. Skitse af en højovn.

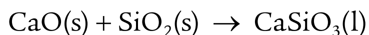
Temperaturen er så høj, at det dannede jern (»råjernet«) er flydende. Det samler sig på højovnens bund, hvor det tappes ud.

Det tilsatte calciumcarbonat vil omdannes til calciumoxid, når det synker ned gennem højovnen:



$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

CaO vil medvirke til at fjerne nogle af de urenheder, der findes i jernmalmen, fx SiO_2:



$$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow \underset{\text{calciumsilicat}}{CaSiO_3(l)}$$

Calciumsilicat er en væsentlig bestanddel af den flydende slagge, som samler sig oven på råjernet, da den har relativt lav densitet.

Råjernet indeholder en del urenheder, bl.a. ca. 4 % carbon. Jern med så stort et carbonindhold kan anvendes som støbejern, men kan ikke smedes, dvs. det kan ikke formes ved bearbejdning i glødende tilstand.



Figur 143. Slagge er et affaldsprodukt ved fremstillingen af jern. Slaggen tappes ud af højovnen og køres derefter væk til afkøling. Efter afkøling kan slaggen knuses og bruges til fx vejfyld.

Carbonindholdet skal ned under ca. 1,5 %, før det glødende jern får den nødvendige sejhed, så det kan smedes og fx trækkes til tråde eller valses til plader. Jern med et carbonindhold under 1,5 % kaldes stål. Man fremstiller stål ved at blæse dioxygen gennem smeltet råjern, hvorved carbon brændes væk som carbondioxid. Gennemblæsning af dioxygen medvirker også til at fjerne andre af jernets urenheder som fx phosphor.

Der er mange former for stål, idet man både kan variere carbonindholdet og indholdet af andre metaller. I blødt stål er carbonindholdet meget lille, fx 0,04 %, og det er velegnet til svejsning. Rustfrit stål er jern legeret med chrom, nikkel, molybdæn og eventuelt mangan.



Figur 144. En stålarbejder sørger for, at det smeltede stål hældes sikkert over i en beholder. Han er iført specielle briller, handsker og tøj, som skal beskytte ham mod varmen og dråber fra det smeltede metal (ca. 1500 °C).

OPGAVE

178. Råjern indeholder ca. 4 % carbon. Desuden indeholder råjernet lidt silicium, mangan, phosphor og svovl. Det ser vi bort fra i denne opgave og betragter råjern som 96 % Fe og 4 % C (masse%).
Beregn, hvor mange Fe-atomer råjernet indeholder for hvert C-atom. (Opgaven kan give en idé om, hvorfor selv så relativt lille et carbonindhold som 4 % kan have stor betydning for egenskaberne).

179.

a) Beregn massen af det jern, der kan fremstilles ud fra 1 kg Fe_2O_3.
b) Beregn voluminet af den beregnede mængde jern fra a) (find jerns densitet i et opslagsværk).

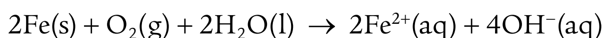
Korrosion



Figur 145. Udsat for vejr og vind kan selv store genstande af jern hurtigt blive omdannet til en bunke rust.

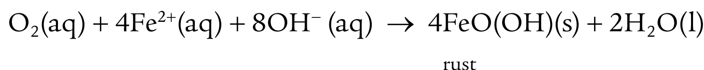
I et moderne samfund spiller metaller en stor rolle. Det gælder om at undgå, at metallerne oxideres til metalioner. Denne »ødelæggelse« af metallet kaldes korrosion eller tæring.

Den vigtigste korrosionsproces er omdannelsen af jern til rust. En overflade af jern angribes meget hurtigt, når den på samme tid er i kontakt med vand og med luftens dioxygen (se figur 145). Første trin i rustdannelsen er en oxidation af jern til jern(II)ioner (se figur 146):



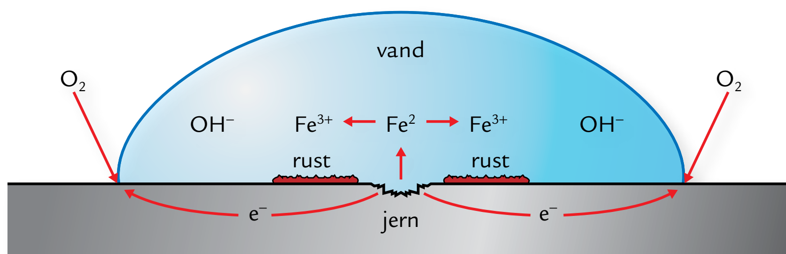
$$2Fe(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 4OH^-(aq)$$

Dioxygen, der er opløst i vandet, oxiderer derefter Fe^{2+} videre til Fe^{3+}, som sammen med OH^- danner det rødbrune stof, vi kender som rust:



$$O_2(aq) + 4Fe^{2+}(aq) + 8OH^-(aq) \rightarrow \underset{\text{rust}}{4FeO(OH)(s)} + 2H_2O(l)$$

Formlen for rust skrives FeO(OH), dvs. rust er opbygget af Fe^{3+}, O^{2-} og OH^-, men rust har dog ikke nogen helt veldefineret sammensætning. Rust fylder mere end jern. Det betyder, at hvis fx jernarmeringer i beton begynder at ruste, kan betonen revne. Rust er desuden et porøst materiale, som falder af, efterhånden som det dannes, hvilket under de rette fugtige forhold kan betyde, at selv store jerngenstande på ret kort tid ruster til ukendelighed.



Figur 146. Korrosion i en vanddråbe på en jernoverflade. Jern kan transportere elektronerne, så oxidationen af jern og reduktionen af dioxygen kan ske to forskellige steder.

Man kan undgå rustdannelse ved at forhindre, at jernet kommer i kontakt med vand og dioxygen. Det kan man gøre ved at male jerngenstanden med en tæt maling eller smøre den ind i vandfortrængende olie.

En anden mulighed for at beskytte jern er ved at overtrække det med et lag zink. Det kaldes at *galvanisere* eller *forzinke* jernet. Zink holder sig relativt godt, fordi der dannes et tyndt, beskyttende lag på zinkoverfladen. Laget består af zinkoxid og zinkcarbonat.

Zinken virker beskyttende, også selv om der går hul i zinklaget, så jernoverfladen blottes. Hvis der er elektrisk ledende forbindelse mellem zink og jern, vil zink afgive elektroner før jern – zink står jo til venstre for jern i spændingsrækken.

Man kan sige, at man »ofrer« zinken for at bevare jernet. Dette princip kendes fx også fra varmtvandsbeholdere, som man kan beskytte ved at placere en stang af magnesium inde i dem. Magnesiumstangen skal fornys efter et par år, fordi den tæres væk.

Luftforurening fremmer i høj grad korrosionen af metaller. I en forurenet atmosfære kan selv rustfrit stål blive angrebet.



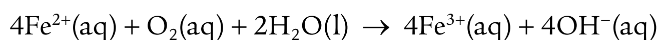
Figur 147. For at beskytte jernskibe mod korrosion monteres plader på skibets skrog under vandlinjen. Pladerne er fremstillet af zink, magnesium eller aluminium og skal fornys, når de er ved at være tæret væk eller er blevet dækket af oxidlag.

OPGAVE

180. Forklar, hvorfor Zn, Mg og Al kan beskytte et jernskib mod korrosion.

Udvalgte jernforbindelser

Jern kan danne Fe^{2+} og Fe^{3+}. I vandig opløsning er $Fe^{2+}(aq)$ lysegrøn, men $Fe^{2+}(aq)$ oxideres let til det gullige $Fe^{3+}(aq)$ af fx opløst O_2:



$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 4OH^-(aq)$$

I vandig opløsning binder Fe^{3+} sig til 6 vandmolekyler og danner en ret stabil kompleks-ion: $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$, som er en middelstærk syre

med pK_s = 2,22. Vandige opløsninger af jern(III)-ionforbindelser reagerer derfor surt:



$$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Det er ikke mange jernforbindelser, der har almindelig anvendelse. Jern(III)oxid har en flot rødbrun farve, og stoffet bruges som farvestof i maling, bl.a. til træhuse i Sverige, hvor det kaldes falurødt. Falurødt kan fremstilles ved opvarmning af jern(II)sulfat, hvorved der dannes jern(III)oxid, svovldioxid og svovltrioxid:



$$2FeSO_4(s) \xrightarrow{\text{opvarmning}} Fe_2O_3(s) + SO_2(g) + SO_3(g)$$



Figur 148. Frisk grøn mos (til venstre) og mos behandlet med en opløsning af $FeSO_4$ (til højre).

En anden farvet jernforbindelse er *berlinerblåt*, også kaldet prøjserblåt. Den kemiske sammensætning kan variere, og en af formlerne er $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$. I denne forbindelse optræder der for hver fire jern(III)-ioner tre jern(II)-ioner. Stoffet har en intens blå farve og blev i 1800-tallet brugt til indfarvning af de prøjsiske soldaters uniformer. Stoffet har også haft anvendelse som pigment i kunst og til såkaldte »blueprints«, som er blevet brugt til kopiering af fx tekniske tegninger.

Hjemme i haven kan man anvende $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ som »mosdræber«.

OPGAVE

181. Beregn pH af 0,100 M $FeCl_3$.

182. $Fe(H_2O)_6^{3+}$ er en trihydron syre. Opskriv hydronolysen for afgivelse af 2. henholdsvis 3. hydron.

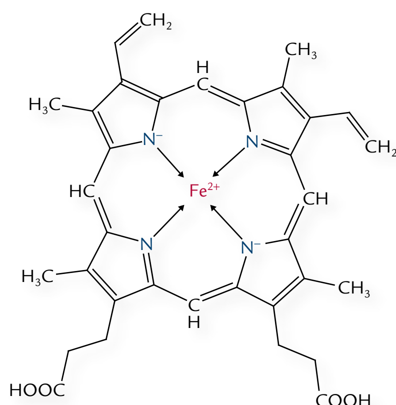
Jerns biologiske betydning

Jern er et mikronæringsstof, som er nødvendigt for mennesker, dyr og planter. Jern optages som Fe^{2+}-ioner. Gode kilder til jern er rødt kød, kylling, brødprodukter med kerner og (især grønne) grøntsager som persille og grønkål.

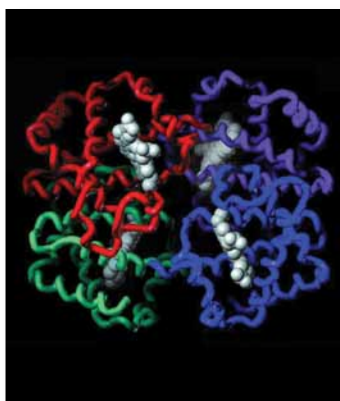
I mennesker findes det meste jern som Fe^{2+}-ioner bundet i blodets røde farvestof, *hæmoglobin*, og herudover kan man finde jern i en række andre store biologisk vigtige makromolekyler.

Hæmoglobin er opbygget af fire sammenkoblede proteinkæder, som hver indeholder en såkaldt hæmgruppe. Hæmgruppen er et lidt kompliceret organisk ringsystem, i hvis midte der er placeret en Fe^{2+}-ion. Når blodet optager dioxygen i lungerne, bindes O_2 til hæmgruppernes Fe^{2+}-ioner med en svag kompleksbinding, og på den måde transporteres dioxygen rundt i kroppen. Bindingen af dioxygen er svag nok til, at dioxygen kan frigives, når blodet når ud til fx musklerne.

Der er andre stoffer end dioxygen, som kan bindes til blodets hæmoglobin. Carbonmonoxid, CO, er endnu bedre end O_2 til at binde sig til Fe^{2+}-ionerne i hæmoglobin, og selv i meget små mængder virker CO dræbende. Carbonmonoxid er en farveløs gas, der hverken kan lugtes eller ses. Defekte gasfyr, som frigiver carbonmonoxid på grund af ufuldstændig forbrænding, er indimellem årsag til dødsulykker. Ved rygning dannes der en lille smule CO, som optages i blodet, og rygere har derfor en kronisk carbonmonoxidforgiftning.



Hæmgruppe



Hæmoglobin

Figur 149. Strukturformel for hæmgruppen i hæmoglobin og en computerberegnet tredimensionel model af hele hæmoglobinmolekylet.

Både planter og dyr har brug for opbevaring af jern til senere brug, hvilket sker i proteinet *ferritin*, som binder op til 4500 jern(III)ioner pr. proteinmolekyle. Proteinet har en hydrofil overflade, som gør stoffet vandopløseligt, og det findes i størst koncentration i milten, leveren og knoglemarven.

Mennesker (og dyr) kan få for meget jern, i så fald opstår der forgiftning, som kan være livstruende. Jern forsvinder kun vanskeligt ud af kroppen, primært ved blødninger. Mennesker med normalt helbred og fornuftige spisevaner indtager en tilpas mængde

af jern. Hvis man supplerer med overdrevet forbrug af (vitamin) tabletter eller kosttilskud med jernindhold oven i en normalkost, vil man sandsynligvis få for meget jern.

Nikkel

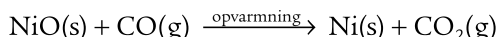


Figur 150. Nikkel er et meget blankt metal.

Nikkel har nr. 28 i grundstoffernes periodesystem. Metallet nikkel er sølvskinnende og ret modstandsdygtigt. Det anvendes bl.a. som bl.a. anvendes i rustfrit stål, mønter og i visse typer af genopladelige batterier, fx nikkelcadmium (NiCd) og nikkelmetalhydrid (NiMH). Desuden anvendes nikkel til beskyttelse af metaloverflader (fornikling).

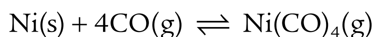
I kemiske forbindelser indgår nikkel overvejende som Ni^{2+} altså med oxidationstallet +II.

Nikkel fremstilles ud fra nikkelmalm, som kan have mange forskellige sammensætninger. Undervejs i processen dannes nikkel(II)oxid, som reduceres med carbonmonoxid:



$$NiO(s) + CO(g) \xrightarrow{\text{opvarmning}} Ni(s) + CO_2(g)$$

Den dannede nikkel indeholder urenheder, fx i form af cobolt og jern, og metallet oprenses derfor efterfølgende ved en proces, som kaldes *mondprocessen*. Det urene nikkel opvarmes under tilledning af carbonmonoxid til ca. 60 °C. Nikkel og carbonmonoxid reagerer og indgår herved i en ligevægt med den farveløse gas $Ni(CO)_4$. Det er kun nikkel, som reagerer med carbonmonoxid:



$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Denne reaktion er meget exoterm. $Ni(CO)_4$ ledes bort til en anden beholder, hvor temperaturen hæves til 200 °C. Dette forskyder ligevægten mod venstre, hvorved $Ni(CO)_4$ spaltes, og nikkel frigøres som rent metal i beholderen. Den frigivne carbonmonoxid kan efterfølgende genbruges.

Nikkel kan anvendes til fremstilling af smykker, som er lavet af nysølv. Nysølv er en legering, som indeholder 64 % kobber, 24 % zink og 12 % nikkel, og legeringen har en flot blank overflade. Det er et problem, at nysølv er slemt til at afgive nikkel, når metallegeringen korroderer i overfladen. Herved omdannes små mængder nikkel til nikkelforbindelser, dvs. Ni omdannes til Ni^{2+}. Hvis me-

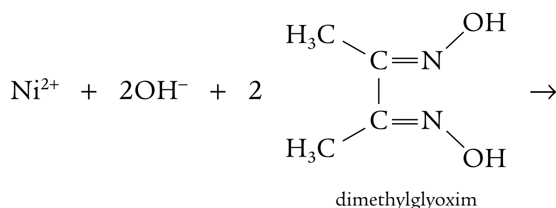
talgenstanden (fx et ur, et smykke eller en bukseknap) er i kontakt med huden, kan der afgives »nikkel« (Ni^{2+}-forbindelser) til huden, hvilket kan fremkalde nikkelallergi.

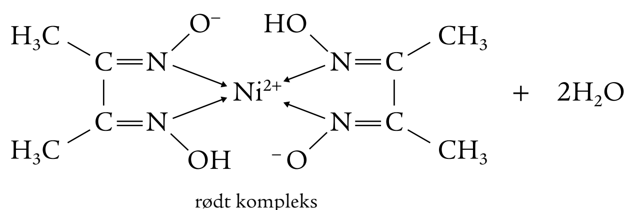
Siden 2000 har vi haft en lovgivning i Danmark, som forbyder producenter og importører at sælge smykker, knapper og lynlåse, der indeholder mere end 0,05 % nikkel. Det vil dog være naivt at tro, at der kun sælges nikkelfri smykker på gader og stræder. I de senere år er der observeret en mindre stigning i antallet af personer med nikkelallergi. Dette tilskrives bl.a. den omstændighed, at pynt og udsmykning på mobiltelefoner kan indeholde nikkel. Taler man meget i en sådan mobiltelefon, kan man risikere at få en allergisk reaktion på kinden. I 2009 blev EU-Kommissionen og medlemslandene enige om, at mobiltelefoner skal være omfattet af lovgivningen vedr. nikkel.



Figur 151. Udslæt på grund af nikkel i en bukseknap. Man anslår, at op mod 17 % af kvinder og ca. 3 % af mænd i den voksne danske befolkning lider af nikkelallergi.

Ni^{2+} danner et karakteristisk rødt kompleks med et stof, som kaldes dimethylglyoxim:





Bemærk, at komplekset er uladet. Når man skal lave reaktionen, gør man først den Ni^{2+}-holdige opløsning basisk ved tilsætning af lidt fortyndet ammoniakvand, hvorefter der tilsættes en 1 % opløsning af dimethylglyoxim i ethanol.

Man kan påvise nikkelafgivelse fra metalgenstande ved en såkaldt dryptest. En dråbe fortyndet ammoniakvand og en dråbe 1 % dimethylglyoxim-opløsning placeres på metalgenstanden, hvorefter der gnides med en vatpind. Rødfarvning af vatpinden viser, at metallet afgiver Ni^{2+}. Prøv først med en nikkelholdig



Figur 152. Den røde farve på vatpinden viser, at det undersøgte metal indeholder nikkel, men testen afslører ikke mængden af nikkel.



Figur 153. Mange mønter består af metallegeringer med et større eller mindre indhold af nikkel. Den amerikanske femcentmønt kaldes *a nickel*. Den indeholder 25 % nikkel og 75 % kobber.

mønt (en-, to- eller femkrone). Disse mønter er lavet af en legering, som indeholder 75 % kobber og 25 % nikkel. Reaktionen er specifik for Ni^{2+}, og den er meget følsom. Den er derfor velegnet som påvisningsreaktion for Ni^{2+}.

Personer, som har udviklet nikkelallergi på grund af kontakt med nikkelholdige smykker, kan også udvise overfølsomhed for visse madvarer, fx rugbrød og franskbrød med kerner, havregryn, tørrede bønner, nødder og chokolade. Det meste nikkel i maden findes i fødevarer fremstillet af planter, fordi planterne optager nikkel fra jorden. Men der kan også findes spor af nikkel i margarine, da man bruger nikkel som katalysator ved hærdning af umættede fedtstoffer i forbindelse med margarinefremstilling.

Kobber

I det moderne samfund er kobber et vigtigt metal. Det er fremragende til at lede elektrisk strøm, det lader sig let forme og bearbejde, og det er relativt modstandsdygtigt over for kemiske omdannelser. Derfor benyttes der ved byggeri meget kobber fx i ledninger, til vandrør, til tagdækning og til facadebeklædning. Der anvendes også store mængder kobber til fremstilling af elektronik.

Kobber er et rødgyldent metal, som er relativt let at udvinde, og anvendelse af rent kobber eller legeringer af kobber som fx bronze (kobber og tin) har været kendt i mange tusinde år. Bronze bruges stadig til at fremstille fx skibsskruer og statuer, og kirkeklokker er også lavet af bronze.

Der bruges også en del kobber til fremstilling af de danske mønter. Til den danske halvtredsøresmønt benyttes kobber i en legering med tin og zink, og i en-, to- og femkronersmønter er kobber som tidligere nævnt legeret med nikkel. I ti- og tyvekronersmønter er kobber legeret med aluminium og nikkel – her ses tydeligt det gyldne skær fra kobber; i en-, to- og femkronersmønter er det nikkel, som dominerer udseendet af legeringen.

Kobber er et af de få metaller, der kan findes rent i naturen. Sædvanligvis forekommer kobber dog som sulfider, fx CuS eller Cu_2S, og ofte sammen med andre grundstoffer som jern, fx i $CuFeS_2$. Den årlige verdensproduktion af kobber er 15,6 millioner ton (2007), og efterspørgslen er stigende på grund af den voksende velstand i Kina og Indien.



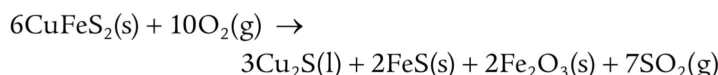
Figur 154. Et kobberstykke, fundet i Michigan, USA. Stykket er rengjort med en syrebehandling.



Figur 155. Verdens største kobbermine, Chuquicamata, ligger i Chile i Atacamaørkenen knap 3000 meter over havets overflade. Minen er 4,3 km lang, 3 km bred og over 850 m dyb.

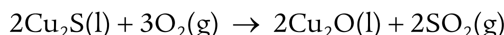
Fremstilling af kobber

Kobbermalm indeholder normalt bare nogle få procent kobber, og det kræver derfor meget energi at få metallet renfremstillet. Når urenhederne er fjernet, kan det kobberholdige materiale fx være $CuFeS_2$. Næste trin i produktionen er en såkaldt ristning, som er en reaktion med O_2 ved høj temperatur:



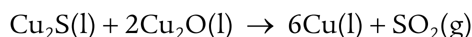
$$6CuFeS_2(s) + 10O_2(g) \rightarrow 3Cu_2S(l) + 2FeS(s) + 2Fe_2O_3(s) + 7SO_2(g)$$

Jernforbindelserne fjernes ved, at der til reaktionsblandingen er tilsat koks og SiO_2-holdigt materiale, som ved den høje temperatur laver en slagge, der kan fjernes. Den smeltede Cu_2S gennemblæses derefter med O_2 ved høj temperatur. Reaktionen reguleres således, at ⅔ af mængden af Cu_2S omdannes til Cu_2O:



$$2Cu_2S(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2Cu_2O(l) + 2SO_2(g)$$

Den dannede Cu_2O reagerer med den sidste tredjedel Cu_2S:



$$Cu_2S(l) + 2Cu_2O(l) \rightarrow 6Cu(l) + SO_2(g)$$

Den fremstillede kobber har en renhed på ca. 98 %, og urenhederne er bl.a. jern og zink, men der er også et lille indhold af sølv og guld. Det urene kobber kan godt bruges til byggematerialer, men til brug som ledninger og i elektronik kræves en meget høj

renhed. Kobber renses ved elektrolyse, som typisk giver en renhed på 99,99 %. De frarensede urenheder har så stort et indhold af sølv og guld, at det kan betale sig at udvinde disse metaller.

OPGAVE

183. Ved reduktion af $CuFeS_2$ kan der dannes frit kobber, Cu. Reaktionen foregår i flere trin, som det er vist herover.

a) Angiv et samlet, afstemt reaktionsskema for reduktionen af $CuFeS_2$ til Cu.

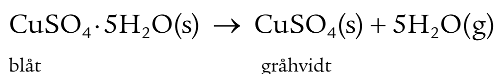
b) Beregn med udgangspunkt i reaktionsskemaet fra a) massen af det SO_2, der kan dannes ud fra 500 kg $CuFeS_2$.

c) Beregn volumen af det dannede SO_2 ved trykket 1,013 bar og temperaturen 25 °C.

Udvalgte kobberforbindelser

Kobber danner to forskellige ioner: Cu^{2+} og Cu^{+}. Ionforbindelser indeholdende Cu^{+} er tungtopløselige i vand. En del ionforbindelser med Cu^{2+} er letopløselige i vand, og opløsningerne er blå eller grønlige.

Velkendt er det blå kobber(II)sulfat-vand (1/5). Ved opvarmning undviger krystalvandet og efterlader et gråhvidt pulver af kobber(II)sulfat:



$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$$

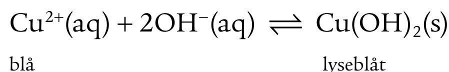
blåt gråhvidt

Hvis man tilsætter lidt vand til $CuSO_4$, får man gendannet det blå $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.



Figur 156. Når en opløsning af $CuSO_4$ (til venstre) tildryppes ganske lidt fortyndet ammoniakvand, dannes der bundfald af $Cu(OH)_2$ (i midten). Ved yderligere tilsætning af NH_3 forsvinder bundfaldet, idet der dannes $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (til højre).

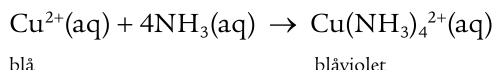
Man kan let påvise kobber(II)ioner i en vandig opløsning ved at tilsætte ammoniakvand. Hvis der kun tilsættes lidt ammoniakvand, vil der udfældes lyseblåt kobber(II)hydroxid:



$$Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$$

blå lyseblåt

Fortsætter man med at tilsætte ammoniakvand, vil bundfaldet opløses, og der fås en intens blåviolet opløsning:



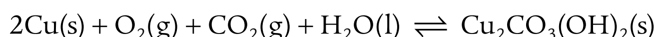
$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightarrow Cu(NH_3)_4{}^{2+}(aq)$$

blå blåviolet

Den dannede $Cu(NH_3)_4{}^{2+}$ er en kompleks-ion. Selv med en meget lille stofmængdekoncentration af Cu^{2+} får man en synlig blåviolet farvning af opløsningen ved tilsætning af NH_3, og derfor er reaktionen også velegnet til spektrofotometrisk undersøgelse af opløsninger med et indhold af kobber(II)ioner.

Kobber(II)ionen kan i basisk opløsning oxidere aldehyder, som det er beskrevet side 224.

Kobber, der udsættes for vejr og vind, får langsomt et tyndt lag grønt ir på overfladen. Ir er forbindelsen malakit: $Cu_2CO_3(OH)_2$:



$$2Cu(s) + O_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons Cu_2CO_3(OH)_2(s)$$



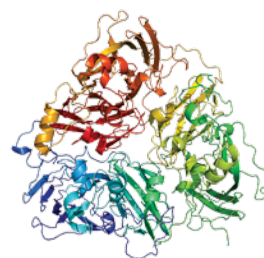
Figur 157. Kobbertage bliver med tiden grønne af ir.

OPGAVE

184. Begrund ud fra ovenstående reaktionsskema, at kobber oxideres ved dannelsen af malakit.
Hvilket grundstof bliver reduceret ved reaktionen?

Kobbers biologiske betydning

Kobber er et livsnødvendigt mikronæringsstof, og et voksent menneske indeholder 60-120 mg kobber. Kobberet optages gennem fordøjelsessystemet i form af Cu^{2+} og transporteres rundt i kroppen bundet til proteinet *albumin*. I leveren dannes det kobberholdige enzym *coeruloplasmin*, der binder ca. 95 % af blodpasmas kobberindhold. Coeruloplasmin medvirker til omdannelsen af Fe^{2+} til Fe^{3+}. Denne omdannelse har betydning for oplagringen og transporten af jern i organismen.



Figur 158. Coeruloplasmin er et enzym, hvor hvert molekyle indeholder 6 Cu^{2+}. Ca 95 % af kroppens kobberindhold findes bundet i enzymet, som har betydning for omdannelsen af Fe^{2+} til Fe^{3+}.

Et andet af kroppens kobberholdige enzymer er *cytochrom c oxidase*, der katalyserer reduktionen af dioxygen til vand i mitokondrierne.

Visse dyr, som fx muslinger, har i stedet for hæmoglobin et kobberholdigt protein til transport af dioxygen.

I kosten kan man få tilført kobber fra indmad som lever, fra bælgplanter, nødder og fra skaldyr.

For lidt kobber i kosten kan give sundhedsmæssige problemer, fx hudproblemer, og det kan ramme spædbørn, der kun indtager komælk, som er fattig på kobber. For meget kobber kan til gengæld give kobberforgiftninger, som i værste fald kan medføre døden. Et for stort kobberindtag kan bl.a. skyldes kobberkøkkentøj, som ikke har et beskyttende lag af fx tin eller rustfrit stål, men drikkevand kan også indeholde meget kobber, hvis det føres gennem kobberrør. Til et voksent menneske anbefaler man en kobberindtagelse på 1,2 mg pr. dag.

Kobber og kobberforbindelser virker desinficerende, og kobber bruges fx på nogle hospitaler til dørhåndtag. Kobberforbindelser kan bruges til at bekæmpe alger og kan derfor indgå i maling til bundbehandling af skibe.

En vandig opløsning af $CuSO_4$ med opslæmmet $CaCO_3$ kaldes for bordeauxvæske og har i mange år været anvendt som bekæmpelsesmiddel mod svampesygdomme på planter.



Figur 159. Mange vinmarker sprøjtes med bordeauxvæske, der har vist sig effektiv mod visse svampesygdomme.

Halogenerne

I gruppe 17 (VII) finder man grundstofferne fluor, chlor, brom, iod og astat. Disse grundstoffer kaldes halogenerne. Astat er et meget sjældent grundstof, og det omtales derfor ikke nærmere. Som frie grundstoffer danner halogenerne to-atomige molekyler:

F_2	Cl_2	Br_2	I_2
diflour	dichlor	dibrom	diiod

Disse stoffer vil vi kalde de *frie halogener*. De er så reaktionsvillige, at de ikke findes i naturen. Halogenerne forekommer udelukkende som kemiske forbindelser, og det drejer sig primært om metalhalogenider. Den vigtigste naturligt forekommende fluorforbindelse er calciumfluorid, som kaldes *flusspat*. Havvand indeholder chlorid sammen med en nogenlunde tilsvarende mængde natriumioner, og nogle steder findes der natriumchlorid i underjordiske salthorste (fx ved Hobro). Foruden chlorid indeholder havvand mindre mængder bromid og endnu mindre mængder iodid. På trods af deres forekomst i mange helt almindeligt kendte forbindelser skulle man helt op i det 19. århundrede, før det lykkedes at fremstille de frie halogener.



Figur 160. Krystaller af flusspat, CaF_2.

Fremstilling af de frie halogener

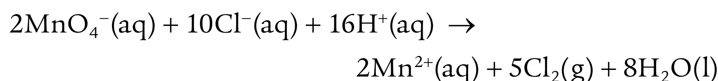
De frie halogener fremstilles ved oxidation af halogenidionerne. Denne oxidation går lettere og lettere, når man går ned gennem rækken F^-, Cl^-, Br^-, I^-.

Man fremstiller difluor ved elektrolyse af en smeltet blanding af KF og HF. Ved elektrolysen vandrer fluorid til den positive pol, hvor de negative ioner hver afgiver en elektron:



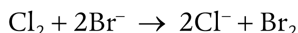
$$\text{Positiv pol:} \quad 2F^- \rightarrow F_2 + 2e^-$$

Dichlor fremstilles teknisk ved elektrolyse af en natriumchloridopløsning. I laboratoriet kan man fremstille dichlor ved at lade konc. saltsyre dryppe ned på fast kaliumpermanganat. Der sker da følgende redoxreaktion:

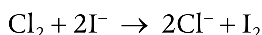


$$2MnO_4^-(aq) + 10Cl^-(aq) + 16H^+(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5Cl_2(g) + 8H_2O(l)$$

Da Br^- og I^- som nævnt oxideres lettere end Cl^-, kan disse ioner også oxideres af permanganat i sur opløsning. Desuden kan de oxideres af dichlor:

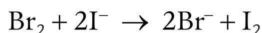


$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$



$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

Iodid kan også oxideres af dibrom:



$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

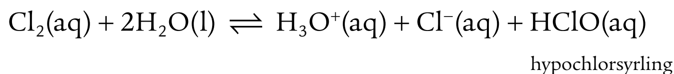
Halogenernes fysiske og kemiske egenskaber

De vigtigste fysiske egenskaber fremgår af tabel 31. Bemærk stigningen i smeltepunkt og kogepunkt ned gennem tabellen. Denne stigning skyldes, at styrken af londonbindingerne mellem molekylerne afhænger af antallet af elektroner i molekylerne: jo flere elektroner, jo stærkere londonbindinger.

Tabel 31. Halogenernes fysiske egenskaber.

Stof	Smp. °C	Kp. °C	Udseende ved stuetemperatur	Opløselighed i vand g pr. 100 g vand (20 °C)
F_2	−220	−188	lysegul gas	–
Cl_2	−101	−35	gulgrøn gas	0,72
Br_2	−7	59	rødbrun væske	3,6
I_2	114	184	mørkviolette krystaller	0,029

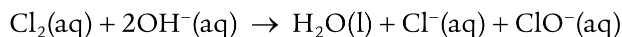
Halogenernes molekyler er upolære, og stofferne er da også ret tungtopløselige i vand. Det skal dog bemærkes, at difluor reagerer voldsomt med vand, og derfor er der ikke angivet nogen opløselighed for difluor i tabellen. Dichlor reagerer ufuldstændigt med vand:



$$Cl_2(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + \underset{\text{hypochlorsyrling}}{HClO(aq)}$$

En vandig dichloropløsning indeholder altså foruden dichlormolekyler også lidt af den stærke syre hydrogenchlorid og den svage syre hypochlorsyrling. Ligevægten forskydes mod højre ved tilsætning af base, fx NaOH, da OH^- reagerer med H_3O^+ og HClO.

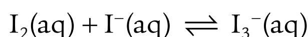
Som følge heraf er dichlor letopløseligt i basiske opløsninger, og vi kan skrive:



$$Cl_2(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l) + Cl^-(aq) + ClO^-(aq)$$

Opløsninger af dichlor i natriumhydroxid anvendes både til rengøring, desinfektion og som blegemidler (blegevand, Klorin, Klorolin).

Diiod er meget tungtopløseligt i vand, men letopløseligt i opløsninger, der indeholder iodid. Det skyldes følgende reaktion:



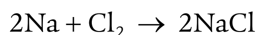
$$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$$

Ved reaktionen dannes den rødbrune triiodid.

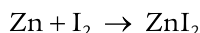
Diiodopløsninger er brune, hvis opløsningsmidlet er en oxygenforbindelse, ellers er de violette. Hvis en vandig opløsning indeholder både diiod og stivelse, har den en meget intensiv blå farve. Stivelse kan anvendes til at påvise I_2 (og omvendt).

Halogenerne er letopløselige i svagt polære eller upolære opløsningsmidler.

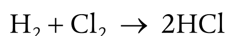
De frie halogener er som nævnt meget reaktionsvillige. De reagerer med næsten alle metaller og med de fleste ikke-metaller, fx:



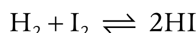
$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$



$$Zn + I_2 \rightarrow ZnI_2$$



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Halogenerne virker i disse reaktioner som oxidationsmidler, idet halogenatomet går ned i oxidationstal fra 0 til –I. Styrken som oxidationsmiddel aftager fra F_2 til I_2. Difluor reagerer særdeles voldsomt med næsten alle stoffer, både grundstoffer og kemiske forbindelser. Produktion, opbevaring og håndtering af difluor giver derfor anledning til store teknologiske udfordringer, men også dichlor og dibrom skal omgås med den største varsomhed.

Til sidst skal det nævnes, at difluor er et så kraftigt oxidationsmiddel, at det kan reagere med ædelgasserne krypton, xenon og radon. Man kender fx forbindelserne XeF_2, XeF_6 og KrF_6.

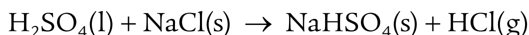
Halogenholdige syrer

Vi ser først på hydrogenhalogeniderne:

HF	HCl	HBr	HI
hydrogenfluorid	hydrogenchlorid	hydrogenbromid	hydrogeniodid

I hydrogenfluorid holdes molekylerne sammen af hydrogenbindinger, og stoffet har derfor et særlig højt kogepunkt (20 °C). De tre øvrige hydrogenhalogenider er gasser ved stuetemperatur.

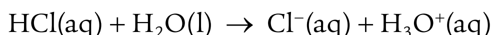
Hydrogenchlorid er naturligvis det mest betydningsfulde af hydrogenhalogeniderne. Det fremstilles industrielt ved reaktion mellem dichlor og dihydrogen. I laboratoriet kan man fremstille hydrogenchlorid ved at tilsætte konc. svovlsyre til natriumchlorid:



$$H_2SO_4(l) + NaCl(s) \rightarrow NaHSO_4(s) + HCl(g)$$

Ved denne reaktion optager Cl^- en hydron fra H_2SO_4. Reaktionen løber til ende, da HCl er en gas, som forlader reaktionsblandingen.

Hydrogenhalogeniderne er letopløselige i vand, og der sker en hydronolyse med vand som base:



$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

HCl, HBr og HI er stærke syrer, som hydronolyseres fuldstændigt i fortyndet vandig opløsning, hvorimod HF kun er en middelstærk syre. Den vandige opløsning af HCl kaldes som bekendt saltsyre.

Chlor, brom og iod kan danne oxygenholdige syrer. Fx danner chlor følgende syrer:

I	III	V	VII
$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
hypochlorsyrling	chlorsyrling	chlorsyre	perchlorsyre

Chloratomets oxidationstal er anført. Perchlorsyre kan fremstilles i ren form; de tre øvrige kan kun eksistere i fortyndet vandig opløsning. Syrestyrken vokser hen gennem rækken. Hypochlorsyrling er en svag syre ($pK_s = 7{,}54$), chlorsyrling er middelstærk ($pK_s = 2{,}02$), mens chlorsyre og perchlorsyre er stærke syrer ($pK_s < 0$). Syrernes korresponderende baser har følgende navne:

 ClO^-	 ClO_2^-	 ClO_3^-	 ClO_4^-
hypochlorit	chlorit	chlorat	perchlorat

Som eksempler på ionforbindelser med disse ioner kan nævnes kaliumchlorat, $KClO_3$, og kaliumperchlorat, $KClO_4$.

OPGAVE

185. Ved tilledning af dichlor til en varm, basisk opløsning dannes der chlorid og chlorat. Skriv et afstemt reaktionsskema for reaktionen.

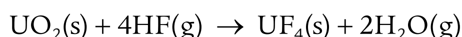
186. Kaliumchlorat er et effektivt oxidationsmiddel, hvilket udnyttes i bl.a. tændstikker og fyrværkeri. Herudover er chlorater i sig selv ustabile ved opvarmning, fx dekomponerer kaliumchlorat til kaliumchlorid og kaliumperchlorat ved moderat opvarmning. Opvarmes kaliumchlorat til høje temperaturer (over 370 °C) , vil stoffet dekomponere til kaliumchlorid og dioxygen.

a) Opskriv reaktionsskemaer for de to forskellige dekomponeringer.

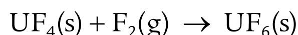
b) Angiv reaktionstype for reaktionerne.

Anvendelse af halogenerne

Fluor bruges til fremstilling af teflon (se side 137), men størstedelen af verdensproduktionen af fluor benyttes til at fremstille uran(VI)fluorid, UF_6, ud fra uran(IV)oxid, UO_2. Man lader i første omgang uran(IV)oxid reagere med hydrogenfluorid, hvorved der dannes uran(IV)fluorid, som derefter omdannes til uran(VI)fluorid ved reaktion med difluor:



$$UO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow UF_4(s) + 2H_2O(g)$$



$$UF_4(s) + F_2(g) \rightarrow UF_6(s)$$

Naturligt uran indeholder kun ca. 0,7 % ^{235}U, mens resten er ^{238}U. Til visse formål, fx i atomkraftværker, har man brug for beriget uran, der har et større indhold af ^{235}U. Uran(VI)fluorid sublimerer ved 56,5 °C, så man får stoffet på gasform. $^{235}UF_6$-molekylerne bevæger sig i gennemsnit lidt hurtigere end de tungere $^{238}UF_6$-molekyler, så ved at lade gassen bevæge sig gennem membraner kan man efterhånden opnå en vis opkoncentrering af $^{235}UF_6$. Det kan man også opnå ved at centrifugere gassen.

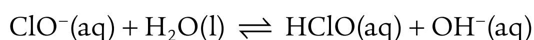


Figur 161. Uranit, UO_2, er et vigtigt uranmineral. Mineralet er radioaktivt, og den radioaktive stråling vil påvirke en fotografisk film på samme måde som synligt lys. Til venstre i billedet ses et 'selvportræt' af mineralstykket.



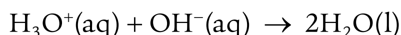
Figur 162. Chlor anvendes i forskellige forbindelser, bl.a. til rensning af svømmehallernes badevand.

En meget stor mængde dichlor benyttes til fremstilling af chlorethen, som er udgangsstoffet til fremstilling af PVC. Mest kendt er nok anvendelsen af chlor som desinfektionsmiddel i svømmehallers vand. Her er det hypochlorsyrling, som er det mest effektive desinfektionsmiddel. Man kan tilsætte chlor til vandet i form af fx dichlor, natriumhypochlorit eller calciumhypochlorit. Hypochlorit reagerer med vand og danner hypochlorsyrling, som skal være i vandet i en passende høj koncentration for at virke desinficerende:



$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(aq) + OH^-(aq)$$

Herefter må man tilsætte syre for at sænke pH til en passende værdi, og hertil bruges fx saltsyre eller natriumhydrogensulfat:



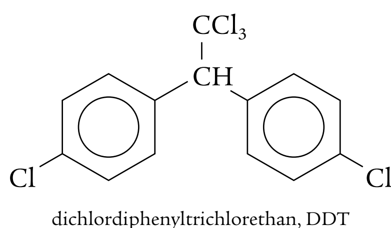
$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$$

Det er vigtigt at regulere vandets pH-værdi nøjagtigt. En for høj pH-værdi vil give en for lav koncentration af hypochlorsyrling, så man ikke opnår en passende desinficerende virkning. For lav pH vil irritere øjne og hud og bevirke en frigivelse af dichlor. Dichlor lægger sig lige over vandoverfladen, fordi gassen har en højere densitet end atmosfærisk luft. Indånding af dichlor er meget sundhedsskadeligt.

OPGAVE

187. Forklar, hvorfor en høj pH-værdi vil betyde en mindre stofmængdekoncentration af hypochlorsyrling i svømmehallens badevand.

Chlor benyttes også til fremstilling af en lang række kemiske stoffer, fx opløsningsmidler, lægemidler og pesticider. Et enkelt pesticid skal nævnes, nemlig DDT. Denne betegnelse er dannet af det halvsystematiske navn dichlordiphenyltrichlorethan. Stoffet har følgende opbygning:



dichlordiphenyltrichlorethan, DDT



Figur 163. Amerikanske soldater demonstrerer, hvordan man kan pudre sig med DDT og dermed holde insekterne på lang afstand! Fotoet er fra 1940'erne. DDT blev forbudt i Danmark i 1969, efter man var blevet klar over, at alle mennesker og dyr havde optaget stoffet i kroppen.

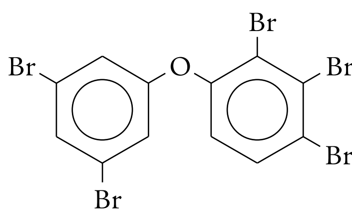
Chlorerede carbonhydrider er generelt set meget stabile og nedbrydes kun langsomt i naturen. Dette gælder også DDT, som fra 1939 og nogle årtier frem ukritisk blev benyttet overalt i verden til insektbekæmpelse. DDT er ret ugiftigt for mennesker. Desværre viste det sig, at mange insekter udviklede resistens over for midlet, som desuden viste sig at blive ophobet i fødekæderne. På grund af stoffets store stabilitet over for nedbrydning er der fundet rester af det overalt på Jorden. I 2004 indgik man i Stockholm en aftale om at begrænse brugen af DDT til bekæmpelse af malariamyg.

Dibrom reagerer villigt med fx umættede organiske forbindelser og bruges i laboratoriet til en orienterende påvisning af fx dobbeltbindinger i alkener. Da organiske bromforbindelser kan bringes til at reagere i substitutionsreaktioner, har de både laboratoriemæssig og industriel betydning.

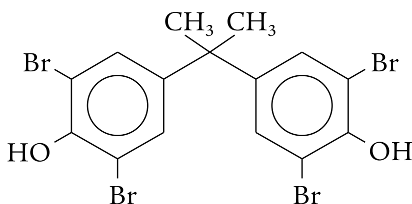
En vigtig anvendelse af brom er til fremstilling af de såkaldte bromerede flammehæmmere, der er meget anvendt til beskyttelse af elektronik i fx computere, fjernsyn og kopimaskiner. De fleste bromerede flammehæmmere indeholder to aromatiske ringe, og den mest anvendte er tetrabrombisphenol A (TBBPA), mens polybromerede diphenylethere (PBDE) anvendes i mindre grad. Figur 164 viser et eksempel på en mulig strukturformel for hver af de to

stofgrupper (bromatomerne kan sidde i forskellige positioner og i PBDE kan deres antal variere).

De bromerede flammehæmmere fordamper langsomt og ophobes i kroppen på bl.a. mennesker. Da stofferne er mistænkt for bl.a. at give hormonskader, fosterskader og at give øget kræftrisiko, arbejdes der internationalt på at begrænse brugen af dem og finde en velegnet erstatning.









Figur 164. Strukturformler for bromerede flammehæmmere. Stofferne anvendes bl.a. i elektronikindustrien og til fremstilling af syntetiske tekstiler som fx gulvtæpper. Flammehæmmerne frigives langsomt ved fordampning, hvorefter mennesker og dyr kan indånde dem. Indholdet af bromerede flammehæmmere i fx modermælk og i naturen har de seneste par årtier været stigende.



Figur 165. Sølvioner er lysfølsomme og reduceres til frit sølv. Dette udnyttes i forbindelse med gammeldags sorthvid fotografering.

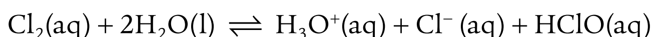
Halogenlamper, eller rettere halogenpærer, indeholder som oftest brom i form af fx gassen dibrommethan, CH_2Br_2, men de kan også indeholde iod. Gassens funktion i pæren er at beskytte glasset mod mørkfarvning og forlænge glødetrådens levetid. Halogenpærer virker i princippet som en helt almindelig glødepære. Halogenpærer udsender lys med en høj intensitet, og man kan derfor anvende halogenpærer med en lavere effekt og få samme lysstyrke som med en traditionel glødepære med højere effekt. Kombineret med, at halogenpærer har en længere levetid end traditionelle glødepærer, sparer man noget ved at udskifte glødepærer med halogenpærer.

I EU er det besluttet, at salget af energislugende lyskilder skal være ophørt med udgangen af 2012. Det bliver i første omgang de matte glødepærer, som tages ud af handlen, og herefter de klare glødepærer.

Halogenernes biologiske betydning

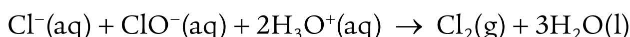
Fluor kan findes i tandemaljen som *fluorapatit* ($Ca_5(PO_4)_3F$), hvor det er dannet ved reaktion mellem emaljens hydroxyapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) og *fluorid*. Fluorid kommer fra fluortandpasta eller mundskyllemidler. I en række lande, fx USA, tilsættes fluorid til drikkevandet. Fluorapatit er langt mere modstandsdygtigt over for cariesangreb end hydroxyapatit, hvorfor man ved brug af fluortandpasta beskytter sine tænder.

Dichlor er en yderst giftig gas, som ved indånding kan give en såkaldt kemisk lungebetændelse. Dichlor blev benyttet som giftgas under Første Verdenskrig. Dichlor vil reagere med vand i lungerne, hvorved der dannes saltsyre og hypochlorsyrling, der kan give ætsningsskader på lungevævet:



$$Cl_2(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + HClO(aq)$$

Man kan med jævne mellemrum læse i pressen om forgiftningsulykker med dichlor. Ulykkerne sker oftest, når man ved et uheld kommer til at blande fx Klorin med et syreholdigt rengøringsmiddel, eksempelvis toiletrens. Ved sammenblandingen reagerer chlorid og hypochlorit fra Klorinopløsningen med oxonium fra det syreholdige rengøringsmiddel, og der dannes dichlor:



$$Cl^-(aq) + ClO^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 3H_2O(l)$$

Gassen undslipper let den vandige opløsning, og personer i nærheden kan således komme til at indånde den giftige dichlor. På varedeklarationen for Klorin advares der af indlysende grunde mod at blande dette med syreholdige rengøringsmidler.

I områder af verden, hvor drikkevandskvaliteten ikke er god nok, bliver der sædvanligvis tilsat små mængder dichlor for at desinficere vandet.

Chlorid er i modsætning til dichlor vigtigt at indtage i mindre mængder. Chlorid spiller en vigtig rolle for ionbalancen i kroppen og i kroppens energistofskifte, hvor ionen tager aktivt del i forbindelse med vedligeholdelsen af pH-balancen i blodet.

Kaliumbromid har tidligere været brugt som et beroligende og krampedæmpende lægemiddel; effekten skyldes bromid og ikke kaliumionen. Bromid var det først kendte middel mod epilepsi,

KLORIN

Varedeklaration: Klorin
Størrelse: 5 L
Anvendelsesområde: Klorrens med stabilisator. Desinficerer, bleger, renser og blødgør.
Materiale: Klorin
Indhold: Natriumhypochlorit (aktiv klor), dinatriummetasilikat (pentahydrat)
Kvalitet: pH 12,5
Sikkerhedsforskrift: Ved risiko for stænk anvendes egnet beskyttelse (fx briller, gummihandsker og lign.)
Håndtering: Opbevares utilgængeligt for børn
Advarsel: Må ikke anvendes i forbindelse med andre produkter (sure rengøringsmidler), da der kan frigøres farlige luftarter (klor). Bør ikke udsættes for ekstreme temperaturer.
Alternative miljøvarer: 4789

DANSK KLORINDUSTRI
KLORVEJ 24
DK-9999 KERTEMINDE

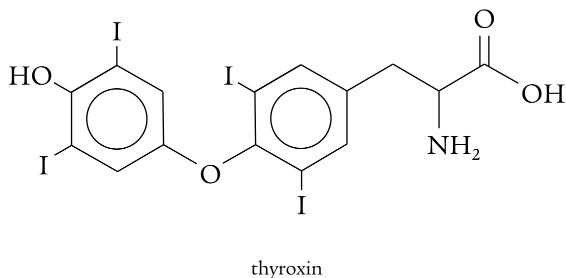
Figur 166. På Klorinflaskens etiket advares imod brug af Klorin sammen med andre rengøringsprodukter. Man skal især passe på med syreholdige rengøringsmidler.

men er nu i store dele af verden afløst af andre midler. Det anvendes dog stadig til behandling af epilepsi hos hunde.

Iod, i form af iodid, er et vigtigt sporstof for kroppen, hvor det indgår i flere biokemiske processer. Ca. 75 % af den mængde iod, som et menneske har i kroppen, findes ét bestemt sted, nemlig i skjoldbruskkirtlen. Det er vigtigt, at kosten indeholder små mængder af iodid, hvilket man bl.a. får via drikkevand, fisk, æg og ved brug af almindeligt køkkensalt i tilberedning af mad. I Danmark har man siden 2000 tilsat kaliumiodid til almindeligt køkkensalt, da man i en stor landsdækkende undersøgelse fandt, at danskernes kost indeholdt for lidt iod. Iod er især vigtig for skjoldbruskkirtlens produktion af hormoner, fx thyroxin, som bl.a. medvirker til at regulere kroppens stofskifte:



Figur 167. Struma er en forstørrelse af skjoldbruskkirtlen, som skyldes en ubalance i produktion af thyroxin og de øvrige stofskiftehormoner. Struma kan skyldes, at kosten mangler iod, idet det sætter skjoldbruskkirtlen på »overarbejde«.



thyroxin

Herudover virker iod, i form af diiod, desinficerende, og diiod opløst i alkohol bruges til desinfektion af sår.

OPGAVE

188. Herover er tegnet strukturformlen for hormonet thyroxin.

a) Opskriv molekylformlen for thyroxin.

b) Hvor mange asymmetriske carbonatomer findes der i thyroxin?

c) Thyroxin indeholder en række forskellige karakteristiske grupper. Navngiv mindst tre forskellige af de karakteristiske grupper.

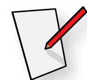
Opsamling

Test din viden om uorganisk kemi. Ved du, hvad begreberne betyder?

kompleks	ligand	koordinationstal



Notatark B8b



Notatark B8a

Du skal nu være i stand til:

1. at forklare opbygningen af en kompleks-ion med angivelse af central metalion, ligander og koordinationstal, fx kompleks-ionen $Fe(H_2O)_6^{3+}$;
2. for hvert af metallerne calcium, jern, nikkel og kobber:
   a) at give et sammendrag af metallets naturlige forekomst,
   b) at samle et udvalg af vigtige kemiske forbindelser med metallet og give en kort begrundelse for udvalget,
   c) at give en oversigt over metallets anvendelsesområder,
   d) at give en oversigt over metallets biologiske betydning;
3. for hvert af halogenerne fluor, chlor, brom og iod:
   a) at forklare, hvordan intermolekylære bindinger har indflydelse på halogenets fysiske egenskaber som smeltepunkt og kogepunkt,
   b) at give en oversigt over halogenets kemiske egenskaber, fx deltagelse i syre-basereaktioner og redoxreaktioner,
   c) at give et sammendrag af halogenets naturlige forekomst,
   d) at samle et udvalg af vigtige kemiske forbindelser for halogenet og give en kort begrundelse for udvalget,
   e) at give et sammendrag af halogenets anvendelsesområder,
   f) at give et sammendrag af halogenets biologiske betydning.

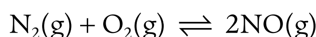
9 Vigtige uorganiske nitrogenforbindelser

Flydende dinitrogen koger ved –196 °C og kan anvendes til lynhurtigt at indfryse fx madvarer. Denne form for frysning giver mikroskopiske iskrystaller, og produktets oprindelige smag og udseende bevares, fordi cellesprængninger undgås ved den efterfølgende optøning. Af samme grund er flydende dinitrogen også velegnet til opbevaring og konservering af fx blod, sædceller og æg.

Vigtige uorganiske nitrogenforbindelser

Nitrogen

I gruppe 15 (V) i grundstoffernes periodesystem finder vi et vigtigt grundstof, nemlig nitrogen. Nitrogen findes frit i naturen som diatomige molekyler, N_2. Dinitrogen er en farveløs og lugtfri gas, som udgør ca. 78 % af atmosfæren ved Jordens overflade. Molekylet er meget lidt reaktionsvilligt, men kan dog reagere med dioxygen ved høje temperaturer, hvorved der dannes nitrogenoxid.



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Reaktionen sker fx ved lynudladninger i atmosfæren, i forbrændingsmotorer og på kraftværker (se side 36). Dinitrogen har et kogepunkt på –196 °C. Man fremstiller rent dinitrogen af atmosfærisk luft, som man først fortætter til »flydende luft« i en særlig maskine, hvorefter man fremstiller rent dinitrogen, rent dioxygen og rent argon ved destillation af den flydende luft. På grund af dinitrogens store stabilitet har det fundet udbredt anvendelse som beskyttende gas i forskellige sammenhænge, fx ved transport og håndtering af meget reaktive stoffer. Dinitrogen bruges også som beskyttende gas i forskellige kemiske processer, hvor man ønsker at udføre en kemisk reaktion i en ureaktiv atmosfære uden tilstedeværelse af fx dioxygen.



Figur 168. I et lyn kan temperaturen nå op på 15000 °C, hvilket er rigeligt til at bryde den stærke tripelbinding i N_2. Derved kan nitrogen indgå i kemiske reaktioner med atmosfærens indhold af andre stoffer.

Nitrogen indgår både i en lang række uorganiske og organiske forbindelser. I det følgende skal vi se på nogle af de vigtigste uorganiske nitrogenforbindelser, nemlig ammoniak, salpetersyre, ammonium- og nitratforbindelser. Først vil vi dog se på en plantes stofudveksling med omgivelserne. Sidst i kapitlet ser vi nærmere på betydningen af nitrogenholdige stoffer i naturens kredsløb.

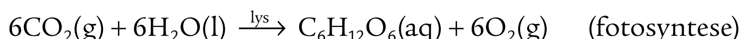
Næringsstoffer

Alle levende organismer består af celler, og hver enkelt celle skal bruge energi. Hos planter, dyr og også hos langt de fleste arter af mikroorganismer skaffer cellerne sig energi ved at forbrænde organisk stof, fx glucose:



$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \text{(respiration)}$$

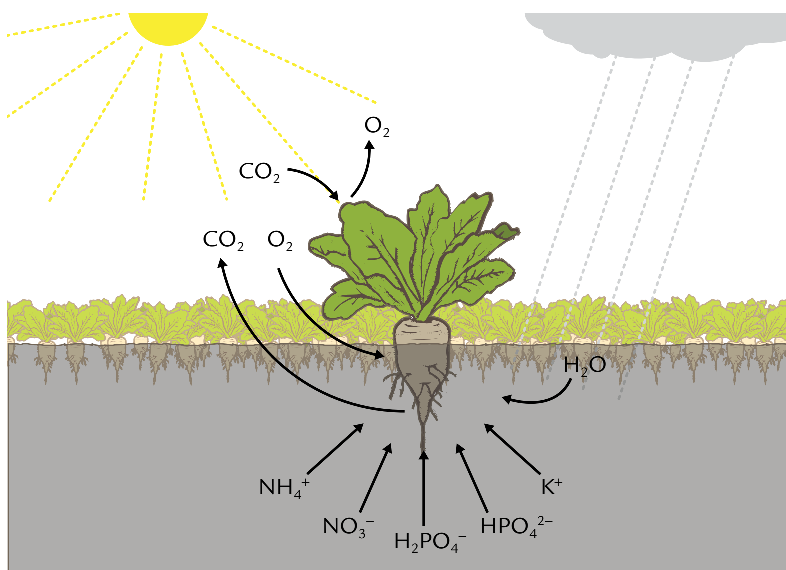
Processen kaldes cellens *respiration*. Dyr skal have tilført organisk stof med føden, hvorimod planterne selv laver organisk stof af uorganisk stof. Det sker ved *fotosyntesen*:



$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \xrightarrow{\text{lys}} C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g) \qquad \text{(fotosyntese)}$$

Bemærk, at der også produceres dioxygen. Lys får processen til at forløbe. Ved fotosyntesen dannes i første omgang glucose, men heraf kan planten opbygge andre carbohydrater, fx stivelse og cellulose, og planten kan lave fedtstoffer.

Fotosyntesen foregår i de grønne blade, hvorimod respirationsprocessen foregår i alle plantens celler. Figur 169 viser, at rødderne bruger dioxygen. Røddernes respiration er en forudsætning for, at planten kan optage stoffer fra jordbunden.



Figur 169. En skematisk gengivelse af planters stofudveksling med omgivelserne.

Planten optager vand og en række såkaldte *næringsstoffer* fra jorden. Grundstofferne N, P og K er de tre vigtigste næringsstoffer. Planten har brug for N, når den skal lave proteiner og andre nitrogenforbindelser. N optages i form af NH_4^+ og NO_3^-.

Planter optager P som HPO_4^{2-} og $H_2PO_4^-$, mens K naturligvis optages som K^+. Desuden skal planter bruge Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, SO_4^{2-} og mindre mængder af en lang række andre ioner. Ionerne optages opløst i vand.

Vi mennesker er som antydet ovenfor helt afhængige af planternes produktion af organisk stof. Med det hastigt voksende befolkningstal er det vigtigt at give afgrøderne gode vækstbetingelser. Man dækker planternes behov for næringsstoffer ved at tilføre naturgødning (gylle), og i det konventionelle landbrug supplerer man med betydelige mængder kunstgødning. Fremstilling af kunstgødning er en vigtig opgave for den kemiske industri.

NPK-gødning er en blandingsgødning, som rummer alle de vigtigste næringsstoffer. Indholdet af N, P og K angives i masse%. Tallene 21-3-10 på figur 170 betyder, at kunstgødningen indeholder 21 % N, 3 % P og 10 % K. Fremstillingen af NPK omtales nedenfor.

YaraMila™

NPK GØDNING

21-3-10

MED MAGNESIUM, SVOVL OG BOR

Total kvælstof	20,6 %
Heraf Nitrat-N	9,0 %
Ammonium-N	11,6 %
Fosfor	2,6%
Kalium	9,6 %
Magnesium	1,0 %
Svovl	3,6 %
Bor	0,02 %

Figur 170. Deklaration fra en sæk NPK.

I stedet for NPK kan man tilføre en ren N-gødning og dække planternes behov for de øvrige næringsstoffer med en PK-blandingsgødning. Følgende stoffer anvendes som rene N-gødninger:

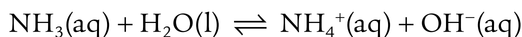
NH_3	$CO(NH_2)_2$	NH_4NO_3 (med $CaCO_3$)
flydende ammoniak	urea (urinstof)	kalkammonsalpeter
82 % N	47 % N	26 % N

Ammoniak er egentlig en gas, idet kogepunktet er –33 °C ved 1,013 bar. Ammoniak transporteres i flydende form i en stålbeholder ud på marken (figur 171). Ved fx 10 °C er ammoniaks damptryk 6 bar, så beholderen skal kunne holde til dette tryk. Den flydende ammoniak ledes ud gennem tænderne på en speciel harve, og ammoniakken slippes ud 10-15 cm under jordoverfladen. Ammoniakken fordamper øjeblikkeligt, når den kommer ud i atmosfæretryk, men den opløses hurtigt i vandet i jorden.



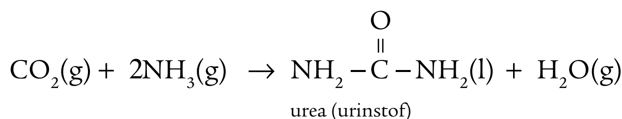
Figur 171. Nedfældning af flydende ammoniak. Man gøder om foråret inden såning.

pH-værdien i jordvandet er typisk omkring 7, og ved denne pH-værdi omdannes ammoniakken så godt som fuldstændigt til ammonium:



$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Fremstillingen af ammoniak omtales senere i kapitlet. Gødningsstoffet urea fremstilles ud fra ammoniak:

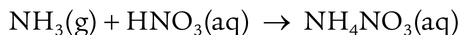


$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightarrow NH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2(l) + H_2O(g)$$

urea (urinstof)

Reaktionen gennemføres ved forhøjet tryk (fx 200 bar) og forhøjet temperatur (ca. 185 °C). Efter afkøling fås urea på fast form. Når urea er spredt på marken, hydrolyseres stoffet hurtigt til ammoniak og carbondioxid. Hydrolysen katalyseres af enzymet urease, der findes i jorden.

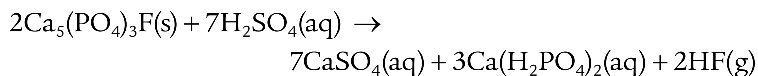
Gødningsstoffet ammoniumnitrat fremstilles af ammoniak og salpetersyre:



$$NH_3(g) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq)$$

Vandet fjernes ved inddampning, hvorefter ammoniumnitrat blandes med kalk og bruges som kunstgødning (kalkammonsalpeter).

Udgangsstoffet ved fremstilling af phosphorholdige kunstgødninger er »råphosphat«, som består af $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3OH$ eller $Ca_5(PO_4)_3F$. Disse stoffer er meget tungtopløselige i vand, så de kan ikke anvendes direkte. Ved reaktion mellem råphosphat og svovlsyre kan man få et opløseligt »phosphat«, idet PO_4^{3-} omdannes til HPO_4^{2-} eller $H_2PO_4^-$, fx:



$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7H_2SO_4(aq) \rightarrow 7CaSO_4(aq) + 3Ca(H_2PO_4)_2(aq) + 2HF(g)$$

Gassen hydrogenfluorid skilles fra. Blandingen af calciumsulfat og calciumdihydrogenphosphat tørres og sælges på pilleform som »superphosphat«.

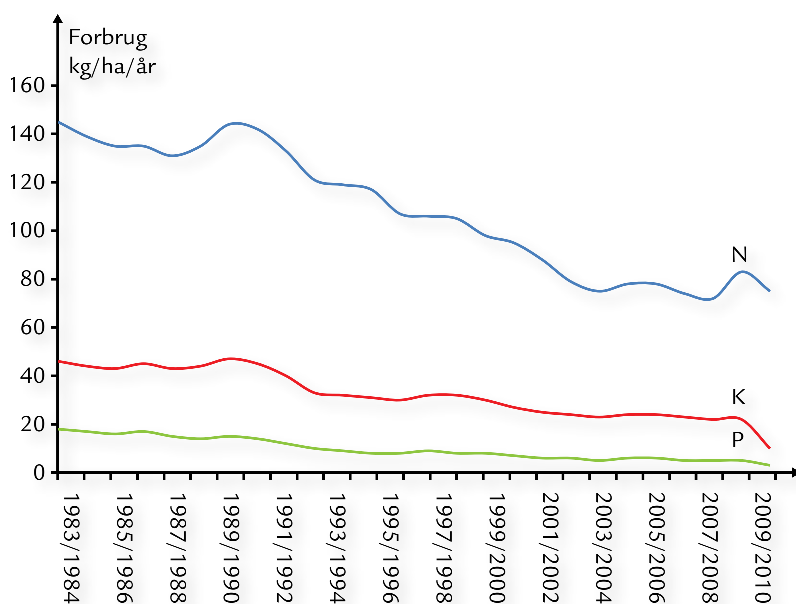
Kaliumindholdet i gødninger fås fra kali, der består af KCl. Ved sammenblanding af kali og superphosphat får man en PK-gødning.

Blandingsgødningen NPK indeholder forskellige ioner, hvor N

indgår i form af NH_4^+ og NO_3^-, P i form af $H_2PO_4^-$ og K i form af K^+. Desuden indeholder NPK en del andre ioner, fx SO_4^{2-} og Cl^-.

Ved fremstilling af NPK bruger man blandt andet ammoniak, salpetersyre, råphosphat, svovlsyre, phosphorsyre og kali som udgangsstoffer. Reaktionsblandingen inddampes, og produktet granuleres og tørres, så det fås i form af små piller, der nemt kan spredes jævnt på marken.

Forbruget af kunstgødning i Danmark angives pr. hektar landbrugsjord. 1 hektar (ha) er 10 000 m^2. På figur 172 ses det, at det samlede forbrug af N, P og K siden 1990 er aftaget kraftigt.



Figur 172. Det danske forbrug af kunstgødning angivet i henholdsvis kg N, kg P og kg K pr. ha pr. år.

OPGAVE

189. Nitrogenindholdet i kunstgødning angives i masse%.

a) Vis, at ammoniak indeholder 82,2 % N.

b) Calciumnitrat anvendes som kunstgødning (»kalksalpeter«). Kalksalpeter fremstilles af calciumcarbonat (kalk) og salpetersyre. Skriv reaktionsskemaet.

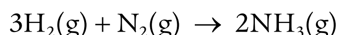
c) Beregn det procentvise N-indhold i kalksalpeter.

d) Ammoniumsulfat (»svovlsur ammoniak«) anvendes som kunstgødning til surbundsplanter, fx rhododendron. Stoffet fremstilles ved reaktion mellem ammoniak og svovlsyre. Skriv reaktionsskemaet.

e) Beregn det procentvise N-indhold i svovlsur ammoniak.

Ammoniak

Fremstillingen af ammoniak er en særdeles vigtig proces i den kemiske industri, og den vil derfor i det følgende blive gennemgået i detaljer. Man fremstiller ammoniak ved reaktion mellem dihydrogen og dinitrogen:



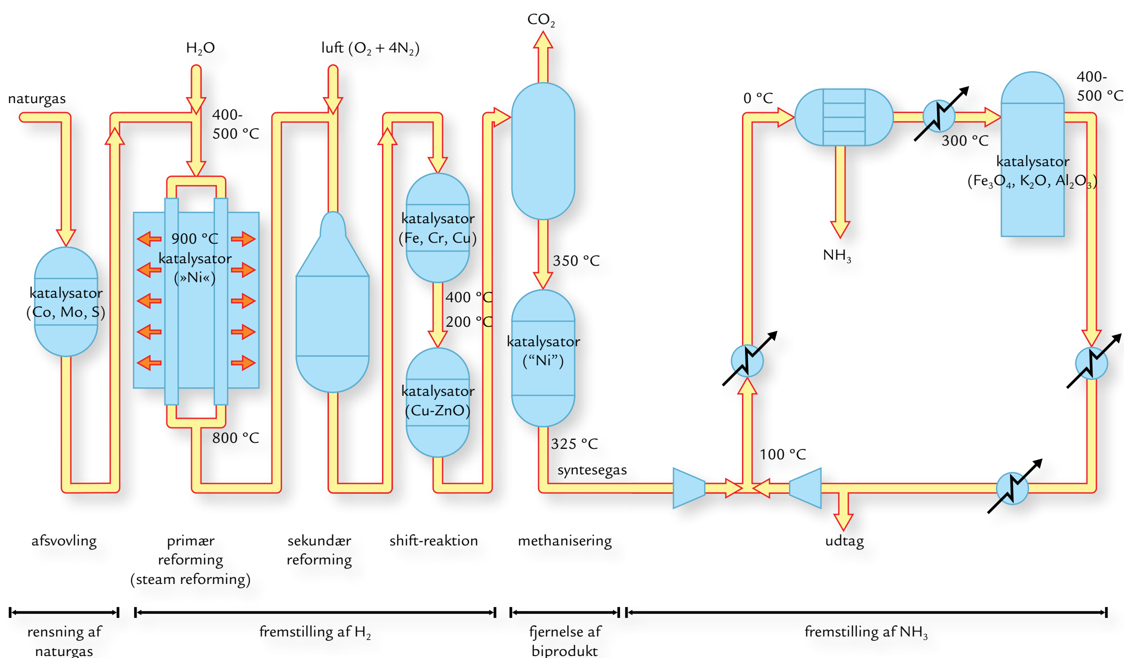
$$3H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Hele produktionen af nitrogenholdige kunstgødninger er baseret på ammoniakfremstillingen. Det gælder også de kunstgødninger, som indeholder NO_3^-. De fremstilles ganske vist af salpetersyre, men salpetersyre fremstilles af ammoniak.

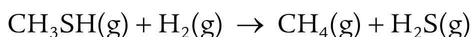
En forenklet skitse af produktionsanlægget til fremstilling af ammoniak ses på figur 173. I den første del af processen fremstilles en gasblanding, som kaldes syntesegas. Den indeholder H_2 og N_2 i stofmængdeforholdet 3:1.

Fremstillingen af ammoniak sker i en række trin, som vi vil gennemgå i det følgende. Udgangsstofferne er methan, vand og atmosfærisk luft, og desuden skal der bruges store mængder energi. Faktisk forbruger ammoniakproduktionen mere end 1 % af verdens samlede energi. Et ønske om at energieffektivisere produktionen af ammoniak er derfor en stor ingeniørmæssig udfordring.

Figur 173. Diagrammet viser hovedtrækkene i ammoniakfremstillingen.

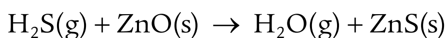


Methan fås fra naturgas. Naturgas består i hovedsagen af methan, men der er også små mængder af ethan, propan, butan m.m., men dem ses der bort fra i det følgende. I alle naturgasforekomster findes der lidt svovlforbindelser, fx CH_3SH og H_2S, som skal fjernes, fordi de kan ødelægge (»forgifte«) katalysatorerne i de følgende reaktioner. En *afsvovling* af naturgas foregår ved tilledning af dihydrogen, og under opvarmning og brug af en katalysator kan reaktioner af følgende type forløbe:



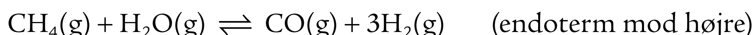
$$CH_3SH(g) + H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2S(g)$$

H_2S kan opfanges af ZnO:



$$H_2S(g) + ZnO(s) \rightarrow H_2O(g) + ZnS(s)$$

Den afsvovlede methan gennemgår i næste trin en såkaldt *reforming*, hvor der dannes dihydrogen. Reformingen foregår i to trin. I den primære reformer sammenblandes og opvarmes vanddamp og methan i nogle metalrør fyldt op med en nikkelholdig katalysator. Reaktionen betegnes som »steam reforming«, og den sker ved ca. 900 °C. Reaktionsskemaet er:



$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \qquad \text{(endoterm mod højre)}$$

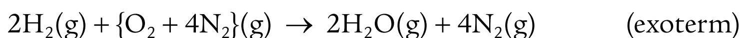
Reaktionen sker ikke fuldstændigt ved 900 °C, og det betyder, at der er lidt rester af methan tilbage i reaktionsblandingen.

Når reaktionsblandingen forlader den primære reformer, har den en temperatur på ca. 800 °C og består hovedsagelig af CO og H_2 samt rester af CH_4.

Det næste trin i reaktionsrækken kaldes for *sekundær reforming*, og her tilføres dinitrogen, som skal anvendes i den afsluttende dannelse af ammoniak. Dinitrogen fås lettest og billigst fra atmosfærisk luft. Den atmosfæriske luft indeholder O_2 og N_2 i et omtrentligt forhold på 1:4, og derfor kan man anvende $\{O_2 + 4N_2\}$ som »formel« for atmosfærisk luft. Den tilførte dioxygen vil reagere med dihydrogen ved en exoterm reaktion:

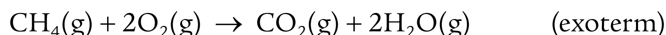


Figur 174. Nikkelholdig katalysator til brug ved *steam reforming*.



$$2H_2(g) + \{O_2 + 4N_2\}(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 4N_2(g) \qquad \text{(exoterm)}$$

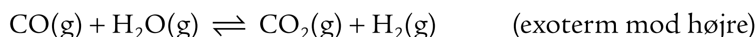
Desuden sker der en forbrænding af noget af det resterende methan:



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \text{(exoterm)}$$

De to exoterme reaktioner får temperaturen til at stige til over 1000 °C, hvorved steam reforming-processen (ligevægten midt på side 287) bliver mere fuldstændig, da reaktionen mod højre er endoterm.

Ved afslutningen af den sekundære reforming indeholder reaktionsblandingen især CO, H_2, N_2, H_2O, rester af CH_4 og lidt af den ædle gas argon, som den atmosfæriske luft indeholder 0,93 % af. Det er meget vigtigt at få fjernet CO, som ødelægger katalysatoren for ammoniakfremstillingen. CO fjernes ved en todelt proces, som kaldes for en *shift-reaktion*. Gasblandingen afkøles først til omkring 400 °C, og med en katalysator, som kan indeholde Fe, Cr og Cu, sker følgende reaktion:



$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad \text{(exoterm mod højre)}$$

Det gælder om at få så fuldstændig en omdannelse som muligt. Da reaktionen mod højre er exoterm, ligger ligevægten længere mod højre ved lavere temperatur. Derfor gentager man processen, men nu ved ca. 200 °C og ved brug af en Cu-ZnO-katalysator. Efter shift-reaktionen består gasblandingen hovedsageligt af CO_2, H_2, N_2 og en smule CO.

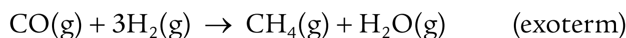
Næste trin er fjernelse af CO_2, idet man udnytter, at CO_2 er meget letopløselig i basiske opløsninger. Man bruger en opløsning af kaliumcarbonat:



$$CO_2(g) + H_2O(l) + K_2CO_3(aq) \rightleftharpoons 2KHCO_3(aq)$$

Opløsningen tages ud og ophedes. Det får reaktionen til at gå mod venstre, fordi der uddrives CO_2. Derefter ledes opløsningen tilbage i gasstrømmen for at optage CO_2 igen osv. Den producerede CO_2 kan fx bruges til fremstilling af urea.

Efter at CO_2 er skilt fra, fjerner man mest muligt af det resterende CO ved følgende reaktion, der gennemføres med katalysator ved ca. 300 °C:



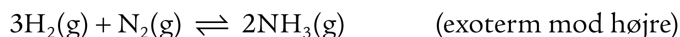
$$CO(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O(g) \qquad \text{(exoterm)}$$

Det er den »modsatte« reaktion af steam reforming, som er omtalt

ovenfor. Da der dannes methan, kaldes reaktionen for en *methanisering*.

Gasblandingen eller syntesegassen er nu klar til fremstilling af ammoniak, og dette foregår i et særligt afsnit af produktionsanlægget. Syntesegassen består af 74,3 % H_2, 24,7 % N_2 samt små rester af CH_4, Ar og CO.

For at forstå selve ammoniakfremstillingen vil vi først anvende ligevægtsbetragtninger på ligevægten:



$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \text{(exoterm mod højre)}$$

Da der er færrest molekyler på reaktionsskemaets højre side, vil en trykforøgelse (volumenformindskelse) give en forskydning mod højre. Reaktionen mod højre er exoterm. En temperaturforøgelse vil derfor give en forskydning mod venstre.

Ligevægtsblandingen indeholder mest ammoniak ved højt tryk og lav temperatur. I tabel 32 er ligevægtsblandingens indhold af ammoniak angivet i volumen% ved forskellige tryk og temperaturer. Tallene i tabellen gælder under forudsætning af, at der anvendes ækvivalente mængder H_2 og N_2, dvs. stofmængdeforholdet 3:1.

	10 atm	100 atm	300 atm	1000 atm
200 °C	50,7 %	81,5 %	90,0 %	98,3 %
500 °C	1,2 %	10,6 %	26,4 %	57,5 %
700 °C	0,2 %	2,2 %	7,3 %	12,9 %

Tabel 32. En ligevægtsblandings indhold af ammoniak i vol.% ved forskellige tryk og temperaturer. Bemærk, at trykket i tabellen er angivet i enheden atm. 1 atm = 1,013 bar.

Man ser af tabellen, at ved 200 °C og 1000 atm (1013 bar) indeholder ligevægtsblandingen 98,3 % ammoniak. Det giver altså et særdeles højt udbytte af ammoniak, hvis man lader reaktionen løbe helt til ligevægt ved 200 °C og 1000 atm. Men ved denne »lave« temperatur er reaktionen så uendelig langsom, at der går uhyre lang tid, inden systemet nærmer sig ligevægtstilstanden. Det gælder også, selv om man anvender katalysator.

Det er økonomisk mere rentabelt at anvende en højere temperatur, hvor reaktionshastigheden er større. Da det vil være meget dyrt at bygge og drive et anlæg, som arbejder ved så højt et tryk som 1000 atm, vælger man i praksis et lavere driftstryk. På en moderne ammoniakfabrik gennemføres reaktionen ved ca. 450 °C med katalysator, og trykket kan fx være ca. 200 atm. Den benyt-

tede ammoniakkatalysator består hovedsagelig af Fe_3O_4 samt lidt K_2O og Al_2O_3. Når gasblandingen har forladt reaktionsbeholderen (reaktoren) med katalysatoren, vil den typisk indeholde ca. 15 % NH_3, som efter afkøling til ca. 0 °C kan aftappes som væske. Den resterende ikke-reagerede gas returneres til reaktoren, men for at undgå for store koncentrationer af argon, fjernes der dog lidt af den ikke-reagerede gas.



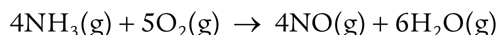
Figur 175. Ammoniakfabrik ved Karratha i Australien. Med en årlig produktionskapacitet på over 760 000 ton flydende ammoniak er den en af verdens største.

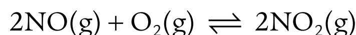
Der produceres årligt ca. 150 millioner tons ammoniak (2009) på ca. 650 fabrikker rundt omkring i verden. Ammoniak er det stof, der produceres næstmest af i verden (beregnet efter masse), kun overgået af svovlsyre, som der produceres ca. 200 millioner tons af pr. år (2009). Mere end 85 % af ammoniakken anvendes til gødning. Enten direkte som NH_3 (flydende ammoniak), til fremstilling af urea (urinstof, se side 284) eller til fremstilling af forskellige ammonium- og nitratholdige gødninger som fx blandingsgødningen NPK og de rene gødninger NH_4NO_3 og $(NH_4)_2HPO_4$. Resten af ammoniakproduktionen går især til fremstilling af sprængstoffer.

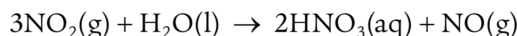
Der er ingen ammoniakproduktion i Danmark. Vi importerer hele vores forbrug.

Salpetersyre

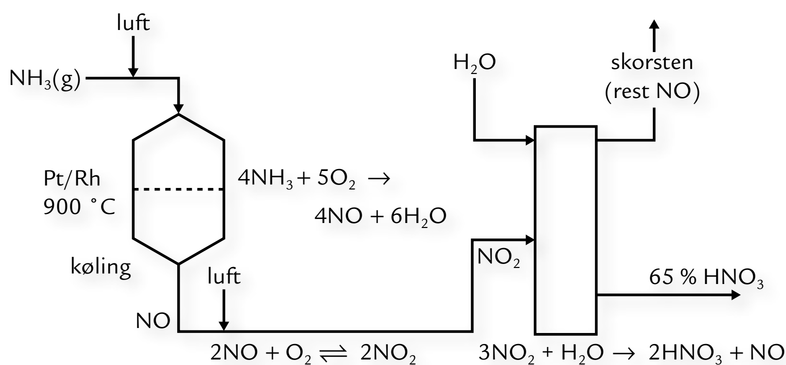
Salpetersyre fremstilles ud fra ammoniak. Det sker i tre trin, som alle er exoterme reaktioner:


$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$


$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$


$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

Et meget forenklet diagram over en salpetersyrefabrik ses på figur 176. Udgangsstoffet ammoniak blandes med luft og ledes gennem en kegleformet forbrændingsovn, hvor første reaktion sker. Det er en forbrænding af ammoniak med en katalysator bestående af platin og rhodium. Midt i forbrændingsovnen passerer gasstrømmen gennem nogle finmaskede platin-rhodium-net. Reaktionen sker på platin-rhodium-overfladen ved ca. 900 °C, og nettene er glødende, jævnfør forsøget på figur 18 side 22.

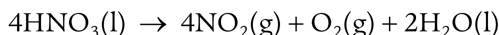


Figur 176. En skematisk gengivelse af salpetersyreproduktionen.

Ligevægten i andet trin ligger langt mod venstre ved 900 °C, men langt mod højre ved stuetemperatur. Efter ammoniakforbrændingen afkøles forbrændingsgasserne, og i takt med afkølingen omdannes mere og mere NO til NO_2.

Til sidst bringes NO_2 til at reagere med vand, hvorved der dannes salpetersyre og NO. Hvis man sørger for, at der er oxygen til stede, kan NO omdannes til NO_2, som giver mere salpetersyre osv. Til rest bliver dog lidt NO, som ledes ud gennem fabrikkens skorsten.

Den færdige salpetersyre har typisk en koncentration på ca. 14 M svarende til en masseprocent på 65 %. Det er muligt at fremstille salpetersyre med en koncentration op til 100 %, men så er salpetersyren ustabil, og der sker en spaltning af salpetersyremolekylerne, hvor der blandt andet dannes den rødbrune gas NO_2:



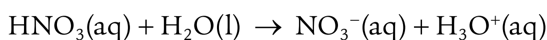
$$4HNO_3(l) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g) + 2H_2O(l)$$

Den meget koncentrerede salpetersyre kaldes for rygende salpetersyre, og spaltningen fortsætter, til koncentrationen er nede på 68 %.

En del salpetersyre benyttes til fremstilling af kunstgødning, men på verdensplan bruges en ikke ubetydelig del af salpetersyreproduktionen til fremstilling af sprængstoffer.

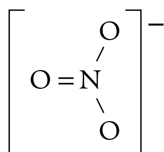
Nitrats opbygning og egenskaber

Salpetersyre, HNO_3, er en stærk syre, der i praksis reagerer fuldstændigt med vand:

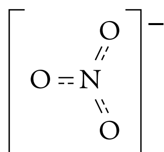


$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

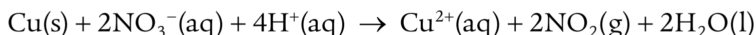
Nitrat, NO_3^-, er plan med bindingsvinkler på 120°. Hvis man skriver en elektronprikformel, som overholder oktetreglen, kommer man frem til, at det ene af oxygenatomerne er dobbeltbundet:



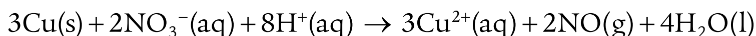
Denne formel giver imidlertid ikke noget helt korrekt billede af ionens opbygning. De tre O-atomer er bundet på samme måde til N-atomet, og bindingerne er en mellemting mellem enkeltbindinger og dobbeltbindinger:



Nitrat er ikke særlig reaktionsvillig. Den er en yderst svag base, så den deltager normalt ikke i syre-basereaktioner. Da stort set alle nitratforbindelser er letopløselige, deltager nitrat heller ikke i fældningsreaktioner. Nitrat kan reduceres. Redoxreaktioner med nitrat gennemføres som regel i sur opløsning, idet man anvender salpetersyre som udgangsstof. I reglen reduceres nitrat til nitrogenoxid, NO, eller nitrogendioxid, NO_2. Som reduktionsmiddel kan man anvende kobber:



$$Cu(s) + 2NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$$



$$3Cu(s) + 2NO_3^-(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$



Figur 177. En kobbermønt opløses i koncentreret salpetersyre. Den rødbrune gas er NO_2.

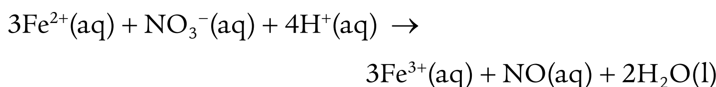
Man kan lave disse reaktioner ved at lade en salpetersyreopløsning dryppe ned på kobberspåner. Hvis man bruger koncentreret salpetersyre, får man overvejende nitrogendioxid, som er en brun gas, der er letopløselig i vand. Med fortyndet salpetersyre får man overvejende nitrogenoxid, som er en farveløs gas, der er tungtopløselig i vand.

I reaktionerne ovenfor oxideres kobber af nitrat, dvs. nitrat optræder som *oxidationsmiddel*. I sur opløsning er nitrat et ret stærkt oxidationsmiddel, og derfor kalder man salpetersyre en *oxiderende syre*.

Ved den klassiske påvisningsreaktion for nitrat udnytter man, at nitrat kan reduceres til NO, som kan danne et brunt kompleks med Fe^{2+}. Når man skal undersøge, om en opløsning indeholder nitrat, hælder man lidt af opløsningen op i et reagensglas, hvorefter man fordobler voluminet ved *forsigtigt* at tilsætte konc. svovlsyre. Herved opnår man, at opløsningen bliver sur, og at den får høj densitet.

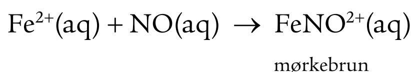
Derefter afkøles reagensglasset under vandhanen. Det afkølede reagensglas holdes skråt, mens der forsigtigt tilsættes en opløsning af jern(II)sulfat, som skal lægge sig oven på svovlsyreopløsningen, uden at væskerne blandes nævneværdigt.

Hvis den opløsning, man undersøger, indeholder nitrat, sker der følgende reaktion på grænsen mellem de to væskelag:



$$3Fe^{2+}(aq) + NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow 3Fe^{3+}(aq) + NO(aq) + 2H_2O(l)$$

Det dannede NO er opløst i reaktionsblandingen og reagerer derefter med Fe^{2+}, hvorved der dannes en mørkebrun kompleks-ion, $FeNO^{2+}$, på grænsen mellem de to væskelag (figur 178):



$$Fe^{2+}(aq) + NO(aq) \rightarrow \underset{\text{mørkebrun}}{FeNO^{2+}(aq)}$$

Hvis man får en brun zone på overgangen mellem de to væskelag, har man påvist, at den undersøgte opløsning indeholder nitrat. Der skal tilsættes så meget jern(II)sulfat, at Fe^{2+} ikke bruges op ved redoxreaktionen.



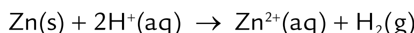


Figur 178. Den klassiske nitratprøve. Et brunfarvet grænselag viser tilstedeværelsen af nitrat.

OPGAVE

190. Tegn en elektronprikformel for NO_3^-. Elektronprikformlen skal overholde oktetreglen.

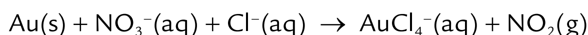
191. Metallerne til venstre for dihydrogen i spændingsrækken kan reagere med syreopløsninger og danne dihydrogen, fx:



Kobber og sølv står til højre for dihydrogen i spændingsrækken, så de kan ikke reagere med $H^+(aq)$. De kan imidlertid reagere med salpetersyre, fordi salpetersyre er en oxiderende syre.

a) Skriv reaktionsskemaet for reaktionen mellem sølv og konc. salpetersyre.

Guld står endnu længere til højre i spændingsrækken. Guld reagerer ikke med konc. salpetersyre, men med *kongevand*, som er en blanding af konc. saltsyre og konc. salpetersyre. Reaktionen kan forløbe, fordi der dannes komplekset $AuCl_4^-$:



b) Afstem reaktionsskemaet (i $AuCl_4^-$ tildeles guld oxidationstallet III og chlor –I).

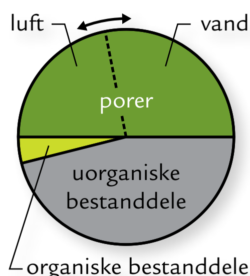
Nitrogenomsætningen i rodzonen

I naturen sker der hele tiden stofomdannelser. Vi skal i det følgende beskæftige os med omdannelsen af nitrogenforbindelser. Disse processer kaldes under ét for naturens *nitrogenkredsløb*. Nitrat indgår som et vigtigt led i kredsløbet, og »nitratforureningen« er et vigtigt emne i miljødebatten.

Vi skal i første omgang se på forholdene i rodzonen. Rodzonen går ned til ca. en meters dybde.

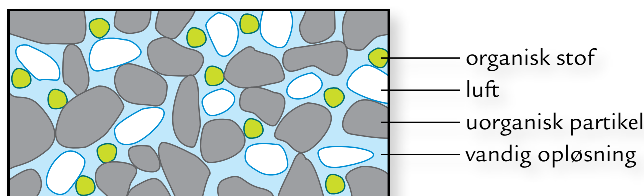
Sammensætningen af jorden i rodzonen er gengivet på figur 179. Figuren viser, hvordan jordens bestanddele fordeler sig med hensyn til volumen. Man ser, at halvdelen er porer (små hulrum), som enten kan være fyldt med vand eller luft, jævnfør figur 180. Jordens vandindhold varierer naturligvis. Opløst i vandet er der forskellige molekyler, fx CO_2, og mange forskellige ioner, fx K^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-} og NO_3^-.

Organisk materiale udgør 2-4 % af jordens faste materiale, resten er uorganisk, dvs. sten, grus, sand, silt og ler, idet bestanddelene er nævnt efter aftagende partikelstørrelse.



Figur 179. Sammensætningen af dyrket jord.

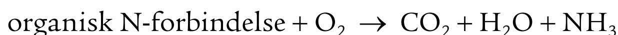
Hovedparten af de organiske bestanddele er dødt organisk stof (delvist nedbrudte plantedele, rester af døde dyr, døde mikroorganismer, dyrs afføring m.m.), men jorden indeholder også levende organisk stof i form af et mylder af smådyr, bakterier og svampe. Disse levende organismer sørger for nedbrydningen af dødt organisk stof.



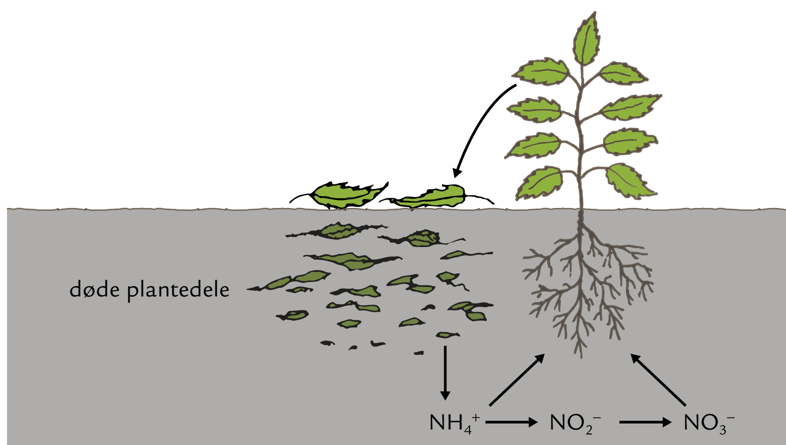
Figur 180. En skematisk gengivelse af jordens sammensætning.

Efter høst af fx korn står rødder og stubbe tilbage på marken. Nedbrydningen af disse døde plantedele går i starten ret hurtigt, men tilbage bliver en rest, som nedbrydes meget langsomt. Jordens indhold af svært nedbrydelige organiske stoffer kaldes *humus*. *Muld* er blandingen af humus og de uorganiske bestanddele.

Figur 181 viser nogle vigtige træk af nitrogenomsætningen i rodzonen. De døde plantedele indeholder nitrogenforbindelser, fx proteiner. Når mikroorganismerne forbrænder det døde organiske stof, dannes der ammoniak:

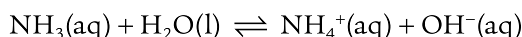


$$\text{organisk N-forbindelse} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + NH_3$$



Figur 181. En lille, men vigtig del af naturens nitrogenkredsløb.

Ammoniakken opløses i vandet i jorden. På landbrugsjord holder man jordvandets (»jordens«) pH-værdi omkring 7. Ved denne pH-værdi er ammoniak vidtgående omdannet til ammoniumioner:



$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

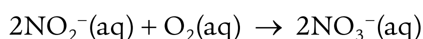
På grund af denne ligevægt, som indstiller sig lynhurtigt, kan vi sådan set lige så godt sige, at der dannes NH_4^+ ved nedbrydningen af de organiske N-forbindelser i jorden.

Ammonium omdannes til nitrat. Denne omdannelse, som kaldes *nitrifikation*, sker i to trin. Først omdanner nitritbakterier ammonium (ammoniak) til nitrit:



$$2NH_4^+(aq) + 3O_2(aq) \rightarrow 2NO_2^-(aq) + 4H^+(aq) + 2H_2O(l)$$

Nitratbakterier omdanner nitrit videre til nitrat:



$$2NO_2^-(aq) + O_2(aq) \rightarrow 2NO_3^-(aq)$$

Den samlede nitrifikation kan skrives:



$$NH_4^+(aq) + 2O_2(aq) \rightarrow NO_3^-(aq) + 2H^+(aq) + H_2O(l)$$

Planterødder kan optage ammonium og nitrat, og så er kredsløbet på figur 181 sluttet.

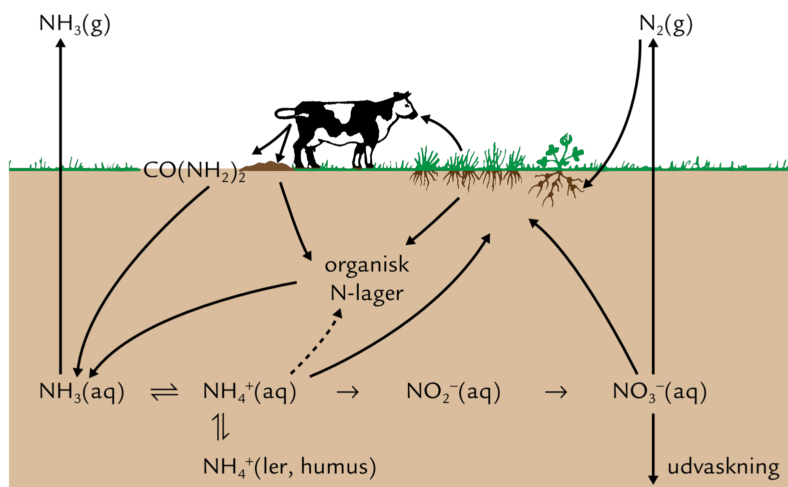
Så simpelt er kredsløbet dog ikke i praksis. Figur 183 giver et lidt mere detaljeret billede. En væsentlig del af landbrugets afgrøder bruges som foder til dyr, hvis afføring spredes på markerne. Når dyrene holdes på stald, opsamles afføringen i en gylletank. Gyllen køres ud på markerne på passende tidspunkter af året.

Afføringen indeholder organiske N-forbindelser, herunder urinstof, $CO(NH_2)_2$. Urinstof hydrolyseres til CO_2 og NH_3.

En del af ammoniakken afgives til luften. Det kaldes *ammoniak-*



Figur 182. Gyllen samles i en gylletank, inden den køres ud på markerne.

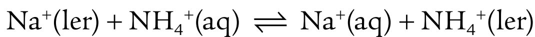


Figur 183. Omsætningen af N i rodzonen. Figuren er noget forenklet, fx er tilførslen af kunstgødning ikke vist.

fordampning. Specielt er der en stor ammoniakfordampning, lige når der køres gylle ud.

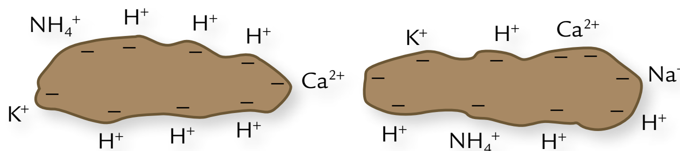
Den ammoniak, som opløses i jordvandet, omdannes som tidligere nævnt vidtgående til ammonium. Ammonium kan bindes til ler og humus.

Som vist på figur 184 består ler af små, negativt ladede partikler, som fastholder positive ioner på deres overflade. Disse ioner kan ombyttes med andre positive ioner, fx:



$$Na^+(ler) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + NH_4^+(ler)$$

Dette er en ionbytningsproces. Hvis vi læser reaktionsskemaet fra venstre mod højre, bytter en Na^+ på en lerpartikel plads med en NH_4^+ i jordvandet.



Figur 184. Ler består af negativt ladede partikler, som fastholder positive ioner på deres overflade.

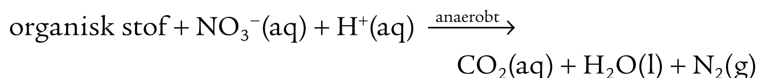
Humus er som nævnt delvist nedbrudt organisk stof. Humus består af store »molekyler«, som indeholder negativt ladede grupper i form af COO^-. De negativt ladede grupper fastholder positive ioner i deres nærhed. De positive ioner kan byttes med andre, dvs. humus har ionbytningsegenskaber ligesom ler.

Ionbytningsligevægtene bevirker, at koncentrationen af NH_4^+ i jordvandet normalt er meget lille. Ammonium sidder bundet til ler og humus. På den måde er ammonium beskyttet mod udvaskning, når regnvandet i vinterhalvåret bevæger sig ned gennem jordlagene.

Planternes rødder kan optage ammonium. Mikroorganismer kan også optage ammonium og danne proteiner og andre organiske N-forbindelser. Det er vist med den stiplede pil på figur 183. Desuden bruges der ammonium ved nitrifikationsprocessen.

Når der således bruges af jordvandets indhold af ammonium, forskydes den ovenfor anførte ionbytningsligevægt mod venstre. Der frigøres altså nyt ammonium fra ler (og humus) i takt med forbruget.

De fleste bakterier skaffer sig energi ved at nedbryde (»forbrænde«) organisk stof. Hvis jorden er sammenpresset eller vandfyldt, kan forholdene blive anaerobe, dvs. der er ikke oxygen til stede. I så fald kan nogle bakterier anvende NO_3^- i stedet for O_2 til at oxidere organisk stof. Processen kaldes *denitrifikation*:



$$\text{organisk stof} + NO_3^-(aq) + H^+(aq) \xrightarrow{\text{anaerobt}} CO_2(aq) + H_2O(l) + N_2(g)$$

I stedet for N_2 kan der dannes N_2O. Både N_2 og N_2O ender før eller siden ude i den atmosfæriske luft.

Nogle bakterier kan dække deres behov for nitrogen ved at optage N_2 fra den luft, som findes i porer i jorden. Processen kaldes *biologisk* N-*binding*. Visse arter af N-bindende (N-fixerende) bakterier lever frit i jorden, mens andre arter (»knoldbakterier«, se figur 185) lever i rodknolde, der sidder på rødderne af bælgplanter (kløver, ærter, bønner og lucerne) og forsyner de pågældende planter med nitrogenforbindelser.



Figur 185. På bælgplanters rødder er der rodknolde med bakterier, som kan optage N_2.

Når man dyrker bælgplanter, behøver man ikke gøde jorden med nitrogenholdig gødning. På grund af rodknoldene er bælgplanterne nemlig ikke afhængige af at kunne optage NH_4^+ eller NO_3^- fra jordvandet.

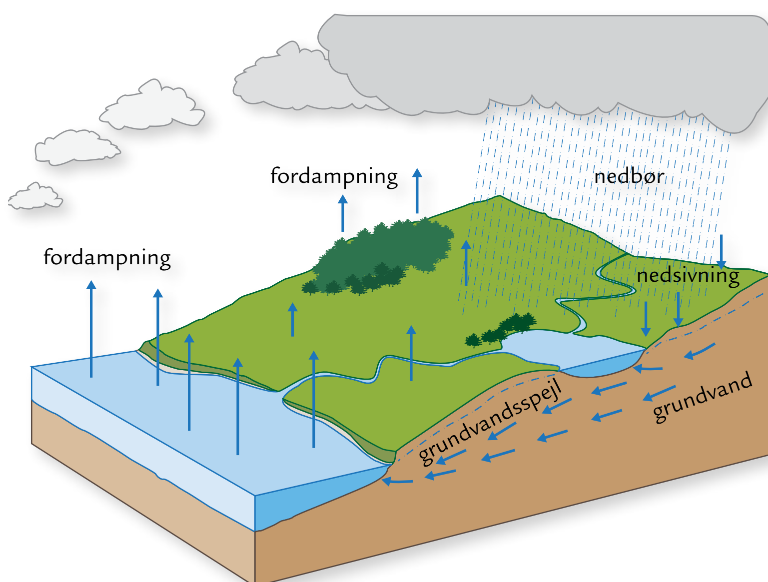
Til sidst skal vi se på udvaskningen af nitrat. Vands kredsløb i naturen ses på figur 186. Der fordamper hele tiden vand. Fordampningen er naturligvis størst fra vandoverflader, dvs. fra havet og fra søer, men der fordamper også vand fra jordoverfladen. Desuden er der en betydelig vandfordampning fra planternes blade.

Vanddampens gennemsnitslevetid er ca. en uge, inden den falder ned som nedbør. Over havet er der et *fordampningsoverskud*, dvs. på årsbasis fordamper der mere vand fra havoverfladen, end havet får tilført som nedbør. Til gengæld er der et *nedbørsoverskud* over land, dvs. nedbøren er større end fordampningen. I hovedstadsområdet er nedbørsoverskuddet ca. 200 mm pr. år, mens det i Vestjylland er ca. 450 mm pr. år.

Nedbørsoverskuddet skal tilbage til havet, så kredsløbet er sluttet. I perioder med kraftig regn eller ved tøbrud kan vandet løbe langs jordoverfladen eller i de øvre jordlag direkte ud i søer og vandløb. Dette kaldes *overfladeafstrømning*.

Under normale forhold siver nedbørsoverskuddet ned gennem de øverste jordlag og bliver til *grundvand*. I grundvandszonen er alle sprækker og hulrum fyldt med vand. En mindre del af grundvandet pumpes op og anvendes til drikkevand og til markvanding.

Grundvandet strømmer meget langsomt mod havet. Det kan være flere tusind år undervejs. Det er dog værd at nævne, at den øverste del af grundvandszonen afgiver vand til søer og vandløb, dvs. at en del af vandet føres relativt hurtigt ud til havet.



Figur 186. Vands kredsløb. De lodrette pile viser fordampningen. Grundvandet bevæger sig *meget langsomt* mod havet.

Da nitrat er negativt ladet, kan den ikke binde sig til ler eller humus. Jordens nitratindhold er opløst i jordvandet. Nitrat følger derfor med, når vandet siver ned gennem jordlagene, dvs. nitrat udvaskes fra rodzonen.

Udvaskningen sker primært i vinterhalvåret. Om sommeren er fordampningen så stor, at der ikke siver vand ned gennem jorden. Desuden er markerne på det tidspunkt dækket af plantevækst, som kan optage den nitrat, som hele tiden dannes ved nitrifikationsprocessen i jorden.

Hvis jorden får lov at ligge ubevokset efter høst, vil jordens nitratindhold vokse, indtil vandnedsivningen begynder at udvaske nitrat ud på efteråret. Man kan begrænse udvaskningen ved at forlange, at markerne skal være grønne om efteråret.

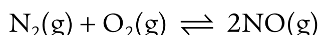
OPGAVE

192. Vi angiver koncentrationen af nitrat i en opløsning i mol/L (M), men det er en enhed, som kun forstås af kemikere. I litteraturen om miljøforhold angiver man nitratkoncentrationer i mg NO_3^- pr. liter eller i mg N pr. liter. Man angiver altså massen af nitrat pr. liter opløsning eller massen af nitrogen (i nitrat) pr. liter opløsning.
Vi har en opløsning, som indeholder $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ mol NO_3^- pr. liter.

a) Hvad er nitratkoncentrationen angivet i mg NO_3^- pr. liter?
b) Hvad er nitratkoncentrationen angivet i mg N pr. liter?

Nitrogenkredsløbet

Figur 187 er en ret detaljeret gengivelse af naturens nitrogenkredsløb. Vi begynder ude i figurens højre side. Ved forbrændingsreaktioner dannes der lidt NO ved reaktion mellem forbrændingsluftens indhold af N_2 og O_2:



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Denne proces er diskuteret tidligere i bogen (side 36). NO omdannes til NO_2, som omdannes videre til salpetersyre:

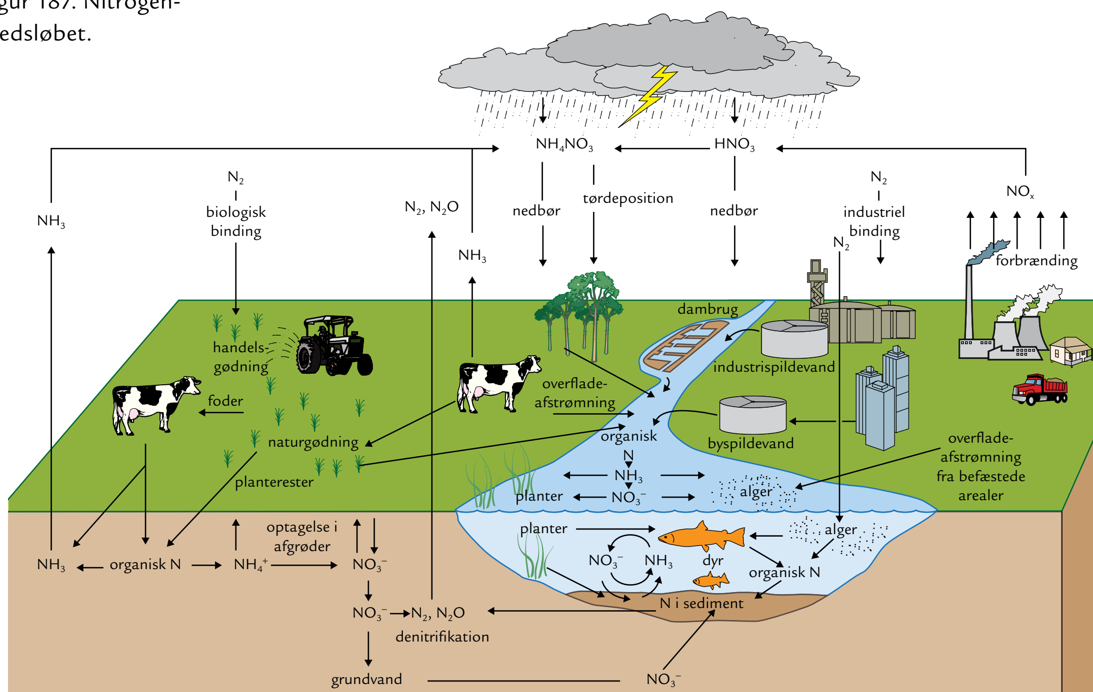


$$NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3$$

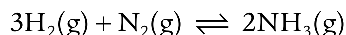
Dette er blot en skematisk gengivelse af nogle komplicerede processer i atmosfæren. Da NO og NO_2 let omdannes til hinanden, omtales de under ét som NO_x.

Salpetersyren giver sur regn, hvis den da ikke neutraliseres af den ammoniak, som afgives ved ammoniakfordampning. På grund af indholdet af NH_4^+ og NO_3^- kan vi betragte regnvand som en fortyndet gødningsopløsning.

På figuren er der anført en *industriel binding* af N_2. Der tænkes her på den industrielle fremstilling af ammoniak:



Figur 187. Nitrogen-kredsløbet.



$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Det meste nitrogen, som bindes på denne måde i ammoniak, ender ude på markerne i form af nitrogenholdige kunstgødninger.

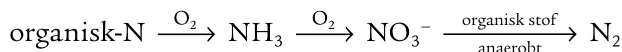
Figuren viser de processer i rodzonen, som vi tidligere har omtalt. Som man ser på figuren, forløber der tilsvarende processer i vand. Over 90 % af N-indholdet i vandløb findes som nitrat.

Bemærk, at der også er biologisk N-binding i vand. Det er nogle algearter, som kan optage N_2.

Vandet får tilført nitrogenforbindelser fra dambrug og fra spildevandsudledninger, men langt den største tilførsel til vand stammer fra nitratudvaskningen i markernes rodzone.

På et moderne rensningsanlæg renses spildevandet for organisk stof samt N- og P-forbindelser (phosphat). Phosphat fjernes ved en fældningsreaktion (side 252), mens den øvrige del af rensningen sker ved en kæde af bakteriologiske processer.

Det organiske stof i spildevandet forbrændes af rensningsanlæggets mikroorganismer. Derved bliver N-indholdet til NH_3 (NH_4^+), som ved nitrifikation omdannes videre til NO_3^-. Efter disse oxygenkrævende processer sørger man for anaerobe (oxygenfrie) forhold, så NO_3^- omdannes til N_2 (eller N_2O) ved denitrifikation:



$$\text{organisk-N} \xrightarrow{O_2} NH_3 \xrightarrow{O_2} NO_3^- \xrightarrow[\text{anaerobt}]{\text{organisk stof}} N_2$$

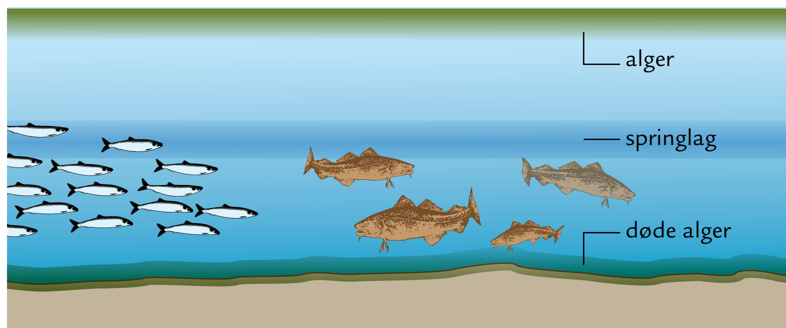
Efterhånden renses det meste byspildevand på denne måde.

Nitratforureningen

Næsten hvert år konstateres »iltsvind« i de indre danske farvande i august-september måned. Man mener, at iltsvindet skyldes tilførslen af nitrogenforbindelser til vandet. Man taler om kvælstofforureningen eller nitratforureningen.

Tilførslerne af N-forbindelser til de indre farvande kommer fra vandløb, fra spildevandsudledninger og fra atmosfæren. Det drejer sig primært om nitrat, der er udvasket fra markernes rodzone og ført ud til havet via vandløb. Tilførslen af ammonium og nitrat fra atmosfæren har også stor betydning.

Nitrat (og ammonium) virker som gødning for algerne i vandet. Udvaskningen af nitrat sker som nævnt især i vinterhalvåret, og det giver en stor algeproduktion om foråret. Algerne lever i de øvre vandlag, hvor der er lys nok til deres fotosyntese, se figur 188 på næste side.



Figur 188. En skematisk gengivelse af forholdene i de indre farvande om sommeren.

I sommerhalvåret er vandet i de indre farvande lagdelt. Der er et overfladelag med relativt høj temperatur og relativt lav saltholdighed og et koldere bundlag med større saltholdighed. Bundvandet får tilført saltholdigt vand fra Skagerrak.

Forskellene i temperatur og saltholdighed giver bundvandet større densitet end overfladevandet. Temperatur og saltholdighed ændrer sig brat, når man passerer ned gennem det såkaldte springlag. I roligt vejr udgør springlaget en stabil adskillelse mellem overfladevand og bundvand.

Når algerne dør, synker de til bunds. De mange døde alger giver en stor population af bakterier, som nedbryder de døde alger, idet de forbruger det dioxygen, der er opløst i vandet.

Tilførslen af dioxygen til vandet (fra atmosfæren og fra de levende algers fotosyntese) sker oppe i overfladevandet. Diffusion af dioxygen fra overfladevandet ned i bundvandet er en uhyre langsom proces. Hvis der ikke sker opblanding af overfladevand og bundvand (roligt vejr), kan der kun tilføres dioxygen til bundvandet ved strømninger langs bunden, og ved uheldige strømningsforhold kan situationen hurtigt blive kritisk for de dyr, som lever i bundvandet eller på bunden. Fiskene flygter fra de berørte områder, mens de mindre bevægelige bunddyr dør af oxygenmangel.

Nitratindholdet i grundvandet giver også anledning til bekymring, idet ca. 99 % af drikkevandsforsyningen i Danmark er baseret på indvinding af grundvand.

Man kontrollerer jævnligt kvaliteten af drikkevandet ved at måle indholdet af en lang række stoffer, bl.a. nitrat. Grænseværdien for nitratindholdet i drikkevand er 50 mg nitrat pr. liter. Desuden er der en vejledende grænse på 25 mg pr. liter. Overskrides denne værdi, bør vandet ikke bruges til fremstilling af mælkeblandinger til spædbørn. Det er især i Nordjylland og omkring Viborg og Århus, at drikkevandet har et stort nitratindhold.

Stigningen i grundvandets nitratindhold og andre forurenende stoffer og det næsten årligt tilbagevendende iltsvind i de indre farvande har ført til stadigt mere restriktive lovmæssige indgreb for at sikre rent drikkevand og et rent vandmiljø. Folketinget vedtog i 1987 den første Vandmiljøplan. Den blev i 1998 efterfulgt af en Vandmiljøplan II. De to miljøplaner bevirkede frem til 2004, at nitratudledningen fra landbruget blev halveret. Fra 2005 og ti år frem gælder Vandmiljøplan III, som blandt andet skal resultere i en yderligere reduktion på 13 % af landbrugets udledning af nitrogen, og desuden skal phosphatudledningen halveres i aftaleperioden. Af figur 172 (side 285) kan man se, at forbruget af N-, P- og K-holdige gødninger siden 1990 er aftaget. Dette er primært en konsekvens af vandmiljøplanerne.

Lovgivningen koster samfundet milliarder årligt. Målet er en bedret spildevandsrensning, og at landbruget håndterer deres husdyrgødning mere miljøvenligt. Desuden skal landbruget lade flere marker være dækket af plantevækst om efteråret og vinteren, så planterne kan optage nitrat fra jorden og dermed formindske udvaskningen. Endelig forsøger man at få etableret grønne zoner omkring vandløb og søer.

Danskernes nitratindtagelse

Nitrat er i sig selv formentlig helt ugiftig og uskadelig for den menneskelige organisme. Problemet er, at nitrat i organismen kan omdannes til nitrit, som anses for at være skadelig.

Fødevarestyrelsen foretager jævnligt undersøgelser af danskernes indtagelse af nitrat og nitrit, som de seneste årtier har vist sig at være ret konstant. En gennemsnitsdansker (70 kg) skønnes at indtage ca. 60 mg nitrat pr. dag. Der forekommer dog lokale variationer; i egne af landet, hvor drikkevandets nitratindhold er stort, kan en persons nitratindtagelse således være større end 60 mg nitrat pr. dag. Bestemmelsen af nitritindtagelsen er forbundet med en del usikkerhed, men skønnes at være noget under 3 mg pr. dag.

Kostvaner har også betydning for, hvor store mængder nitrat og nitrit den enkelte dansker indtager, og den største del af nitratindtagelsen stammer fra grøntsager. Tabel 33 på næste side viser resultater fra nogle målinger af grøntsagers nitratindhold. En afgrødes nitratindhold varierer meget. Det er et udtryk for, at nitratindholdet afhænger af dyrkningsbetingelserne, fx lysforhold, gødningsmængde og temperatur.

Tabel 33. Måleresultater (2003) for grøntsagers nitratindhold. Kilde: *Chemical contaminants. Food monitoring, 1998-2003. Part 1.* Danish Institute for Food and Veterinary Research. Food monitoring, 1998-2003.

Grøntsag	Nitratindhold i mg NO_3^- pr. kg friskvægt	
	Gennemsnit	Variation
Spinat	1779	110-3900
Kartofler	105	15-280
Rødbeder	1648	220-4900
Hovedsalat (fra drivhus)	2545	520-3900
Rucola	5399	1700-7800



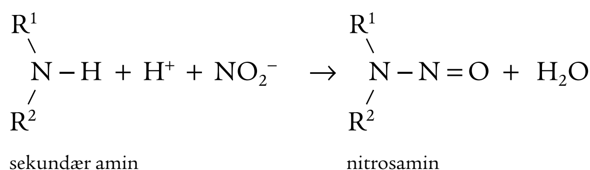


Figur 189. Rødbeder og rucola indeholder meget nitrat.

Kostens indhold af nitrit kan stamme fra en omdannelse af nitrat til nitrit under opbevaringen eller tilberedningen. Desuden tilsætter man små mængder natriumnitrit som konserveringsmiddel til kødpålæg, bacon m.m. Tilsætningen skal hæmme væksten af de bakterier, som forårsager botulisme (pølseforgiftning).

Den nitrat, vi indtager, passerer ned gennem mave-tarmsystemet og optages i blodet. En væsentlig del udskilles igen i nyrerne og afgives med urinen.

En del nitrat føres med blodet til spytkirtlerne og udskilles i mundhulen med spyttet. Der sker en opkoncentrering i spytkirtlerne, så nitratkoncentrationen i spyttet kan blive ret stor. I mundhulen sker der en bakteriel reduktion af nitrat til nitrit, som føres med spyttet ned i maven. I det sure miljø i maven kan nitrit reagere med sekundære aminer og danne nitrosaminer:



Dyreforsøg har vist, at nitrosaminer kan være kræftfremkaldende. Dette har fået forskere til at fremsætte den teori, at nitrat via omdannelsen til nitrit og videre til nitrosaminer kan fremkalde mavekræft. Der er dog ikke meget, der tyder på, at denne teori er rigtig. I øvrigt er det værd at bemærke, at hyppigheden af mavekræft har været kraftigt faldende i en årrække.

Som nævnt stammer hovedparten af nitratindtagelsen fra grøntsager. Vegetarer indtager mere nitrat med kosten end personer, der spiser en blandet kost, men næsten alle kostundersøgelser vedrørende mavekræft viser, at kræftrisikoen aftager, hvis kosten har et stort indhold af frisk frugt og grøntsager.

Som forklaret side 261 transporterer blodets hæmoglobin dio-

xygen fra lungerne og ud til organismens celler. Det sker ved at O_2-molekylet bindes med en svag kompleksbinding til Fe^{2+} i en hæmgruppe. Nitrit kan hindre dette ved at oxidere hæmoglobin til methæmoglobin. Det er en oxidation af hæmgruppernes Fe^{2+} til Fe^{3+}, hvorved evnen til at binde og dermed transportere O_2 går tabt.

Methæmoglobin kan under medvirken af et enzym atter reduceres til hæmoglobin, men spædbørn mangler dette enzym. Af denne grund kan indtagelse af nitrat (eller nitrit) være katastrofal for spædbørn. Ved reduktion af nitrat danner barnet nitrit, som omdanner en stadig større del af barnets hæmoglobin til methæmoglobin. I svære tilfælde får barnet en blålig farve (»indre kvælning«). Blodets nedsatte evne til at transportere dioxygen kan til sidst medføre døden. Heldigvis har man i de seneste mange år kun konstateret få tilfælde af denne lidelse. Behandlingen består i indsprøjtninger med ascorbinsyre eller methylenblåt. Begge disse stoffer kan reducere methæmoglobin til hæmoglobin (reducere Fe^{3+} til Fe^{2+}). Derefter skal man blot sørge for, at barnets daglige dosis af nitrat og nitrit nedsættes radikalt.

OPGAVE

193. Som nævnt er grænseværdien for nitrat i drikkevand fastsat til 50 mg NO_3^- pr. liter. For en person på 70 kg har man beregnet en indtagelse af nitrat som vist i tabel 34.

a) Hvilket nitratindhold i drikkevandet har man regnet med i tabellen?

b) Korrigér tabellens tal, så de svarer til et nitratindhold på 50 mg NO_3^- pr. liter drikkevand.

c) Hvor stor en procentdel af det daglige nitratindtag stammer fra drikkevandet, hvis nitratindholdet er 50 mg NO_3^- pr. liter?

194. Byernes spildevand skal renses, så det maksimalt indeholder 8 mg N pr. liter. Må »rent« drikkevand, som indeholder 50 mg nitrat pr. liter (grænseværdien for nitrat i drikkevand), udledes urenset som spildevand?

195. ADI (»acceptabel daglig indtagelse«) for nitrat er af Fødevarestyrelsen fastsat til 3,7 mg NO_3^- pr. kg legemsvægt pr. dag.

a) Omregn denne værdi til enheden mg $NaNO_3$ pr. kg legemsvægt pr. dag.

b) Beregn, med udgangspunkt i ADI-værdien for nitrat, massen af rucola eller massen af kartofler en person med en legemsvægt på 70 kg maksimalt kan indtage pr. dag, uden at ADI-værdien overskrides. Kommentér resultaterne.

Indtagelse af nitrat pr. døgn (mg NO_3^-)	
1400 g vand (inkl. kaffe, te m.m.)	5,6
520 g øl og mineralvand	2,1
446 g mælk og mælkeprodukter	3,6
524 g frugt og grøntsager	42,3
152 g kød	0,3
26 g ost	0,3
191 g cerealier (brød m.m.)	0,0
Total	54,2

Tabel 34. Beregning af en persons (70 kg) nitratindtagelse pr. døgn.

Opsamling

Test din viden om uorganiske nitrogenforbindelser. Ved du, hvad begreberne betyder?



Notatark B9a

plantenæringsstoffer	syntesegas	afsvovling
oxiderende syre	nitrogenkredsløb	rodzone
nitrifikation	ionbytning	udvaskning
denitrifikation	biologisk N-binding	anaerob
nitrosaminer		



Notatark B9b

Du skal nu være i stand til:

1. at forklare, hvorfor planter har brug for at optage nitrogen som næringsstof, samt angive, i hvilke kemiske forbindelser nitrogen skal indgå, for at det kan optages af planterne;
2. at forklare ud fra fx et bjerrumdiagram, hvorfor ammoniak så godt som fuldstændigt vil omdannes til ammonium i jordvand med pH = 7;
3. at skitsere hovedtrækkene i et produktionsanlæg til fremstilling af ammoniak;
4. at forklare, ud fra ligevægtsbetragtninger, hvilke eksperimentelle betingelser der vil være mest optimale for produktion af ammoniak ved den exoterme reaktion mellem dihydrogen og dinitrogen, samt angive forhold, som betyder, at man i praksis anvender lidt andre produktionsbetingelser;
5. at skitsere hovedtrækkene i fremstillingen af salpetersyre ud fra ammoniak;
6. at begrunde, hvorfor salpetersyre kaldes en oxiderende syre, og opstille et reaktionsskema for en redoxreaktion med nitrat som oxidationsmiddel;
7. at forklare, hvordan man eksperimentelt kan påvise nitrat i en opløsning;
8. at skitsere nitrogenomsætningen i rodzonen, herunder inddrage begreberne nitrifikation og denitrifikation;
9. at gøre rede for, hvorfra danskernes indtagelse af nitrat hovedsagelig kommer, samt forklare, hvorfor det kan være et problem med stort nitratindtag;
10. at skitsere problemer ved nitratforurening samt anføre begrundelser for, at dette fænomen er aftagende i Danmark.

Register

Tabeller

A. Det kemiske talsystem

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
mono	di	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa	nona	deca	undeca	dodeca

B. Nogle syrers og basers styrke (25 °C)

	Syre	K_s	pK_s	Base	K_b	pK_b	
stærk	HCl	$\approx 1 \cdot 10^{7}$ M	−7	Cl^-	$\approx 1 \cdot 10^{-21}$ M	21	yderst svag
	H_2SO_4	$\approx 1 \cdot 10^{3}$ M	−3	HSO_4^-	$\approx 1 \cdot 10^{-17}$ M	17	
	HNO_3	22,4 M	−1,35	NO_3^-	$4{,}47 \cdot 10^{-16}$ M	15,35	
	H_3O^+	(1,00)	(0,00)	H_2O	$(1{,}0 \cdot 10^{-14}$ M$^2)$	(14,00)	
middelstærk	H_2SO_3 *	$1{,}29 \cdot 10^{-2}$ M	1,89	HSO_3^-	$7{,}67 \cdot 10^{-13}$ M	12,11	meget svag
	HSO_4^-	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$ M	1,99	SO_4^{2-}	$9{,}77 \cdot 10^{-13}$ M	12,01	
	H_3PO_4	$7{,}59 \cdot 10^{-3}$ M	2,12	$H_2PO_4^-$	$1{,}32 \cdot 10^{-12}$ M	11,88	
	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$6{,}03 \cdot 10^{-3}$ M	2,22	$Fe(H_2O)_5OH^{2+}$	$1{,}66 \cdot 10^{-12}$ M	11,78	
	$C_6H_8O_7$ **	$7{,}41 \cdot 10^{-4}$ M	3,13	$C_6H_7O_7^-$	$1{,}35 \cdot 10^{-11}$ M	10,87	
	HF	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$ M	3,17	F^-	$1{,}48 \cdot 10^{-11}$ M	10,83	
	HNO_2	$4{,}47 \cdot 10^{-4}$ M	3,35	NO_2^-	$2{,}24 \cdot 10^{-11}$ M	10,65	
svag	CH_3COOH	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$ M	4,76	CH_3COO^-	$5{,}75 \cdot 10^{-10}$ M	9,24	svag
	$C_6H_7O_7^-$	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$ M	4,76	$C_6H_6O_7^{2-}$	$5{,}75 \cdot 10^{-10}$ M	9,24	
	$Al(H_2O)_6^{3+}$	$1{,}29 \cdot 10^{-5}$ M	4,89	$Al(H_2O)_5OH_2^+$	$7{,}76 \cdot 10^{-10}$ M	9,11	
	H_2CO_3 ***	$4{,}27 \cdot 10^{-7}$ M	6,37	HCO_3^-	$2{,}34 \cdot 10^{-8}$ M	7,63	
	$C_6H_6O_7^{2-}$	$3{,}98 \cdot 10^{-7}$ M	6,40	$C_6H_5O_7^{3-}$	$2{,}51 \cdot 10^{-8}$ M	7,60	
	H_2S	$1{,}10 \cdot 10^{-7}$ M	6,96	HS^-	$9{,}12 \cdot 10^{-8}$ M	7,04	
	$H_2PO_4^-$	$6{,}17 \cdot 10^{-8}$ M	7,21	HPO_4^{2-}	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$ M	6,79	
	HSO_3^-	$5{,}62 \cdot 10^{-8}$ M	7,25	SO_3^{2-}	$1{,}78 \cdot 10^{-7}$ M	6,75	
	NH_4^+	$5{,}62 \cdot 10^{-10}$ M	9,25	NH_3	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$ M	4,75	
	$Zn(H_2O)_4^{2+}$	$2{,}19 \cdot 10^{-10}$ M	9,66	$Zn(H_2O)_3OH^+$	$4{,}57 \cdot 10^{-5}$ M	4,34	
meget svag	HCO_3^-	$4{,}79 \cdot 10^{-11}$ M	10,32	CO_3^{2-}	$2{,}09 \cdot 10^{-4}$ M	3,68	middel-stærk
	HPO_4^{2-}	$4{,}17 \cdot 10^{-13}$ M	12,38	PO_4^{3-}	$2{,}40 \cdot 10^{-2}$ M	1,62	
	HS^-	$1{,}26 \cdot 10^{-13}$ M	12,90	S^{2-}	$7{,}94 \cdot 10^{-2}$ M	1,10	
yderst svag	H_2O	$(1{,}0 \cdot 10^{-14}$ M$^2)$	(14,00)	OH^-	(1,00)	(0,00)	stærk
	OH^-	$\approx 1 \cdot 10^{-24}$ M	24	O^{2-}	$\approx 1 \cdot 10^{10}$ M	-10	

*) [S] = $[SO_2] + [H_2SO_3]$ **) Citronsyre   ***) [S] = $[CO_2] + [H_2CO_3]$

C. Dekadiske præfikser

10^9	10^6	10^3	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
G	M	k	d	c	m	µ	n	p
giga	mega	kilo	deci	centi	milli	micro	nano	pico

D. Nogle vigtige ioners formler og navne

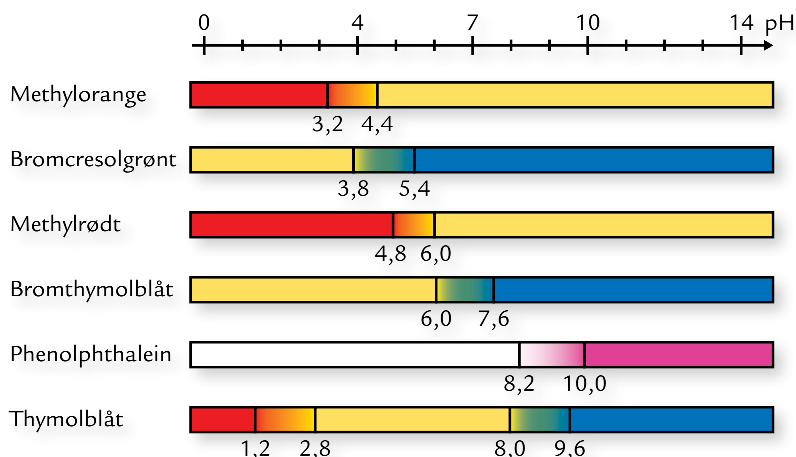
Positive ioner (kationer)		Negative ioner (anioner)	
Na^+	natriumion	F^-	fluorid
K^+	kaliumion	Cl^-	chlorid
Mg^{2+}	magnesiumion	Br^-	bromid
Ca^{2+}	calciumion	I^-	iodid
Ba^{2+}	bariumion	ClO^-	hypochlorit
Al^{3+}	aluminiumion	ClO_2^-	chlorit
Sn^{2+}	tin(II)ion	ClO_3^-	chlorat
Sn^{4+}	tin(IV)ion	ClO_4^-	perchlorat
Pb^{2+}	bly(II)ion	BrO_3^-	bromat
Cu^+	kobber(I)ion	IO_3^-	iodat
Cu^{2+}	kobber(II)ion	MnO_4^{2-}	manganat
Ag^+	sølv(I)ion	MnO_4^-	permanganat
Zn^{2+}	zinkion	O^{2-}	oxid
Hg_2^{2+}	kviksølv(I)ion	OH^-	hydroxid
Hg^{2+}	kviksølv(II)ion	O_2^{2-}	peroxid
Cr^{3+}	chrom(III)ion	S^{2-}	sulfid
Mn^{2+}	mangan(II)ion	HS^-	hydrogensulfid
Fe^{2+}	jern(II)ion	SO_3^{2-}	sulfit
Fe^{3+}	jern(III)ion	HSO_3^-	hydrogensulfit
Co^{2+}	cobalt(II)ion	SO_4^{2-}	sulfat
Ni^{2+}	nikkel(II)ion	HSO_4^-	hydrogensulfat
NH_4^+	ammonium	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfat
H^+	hydron	$S_4O_6^{2-}$	tetrathionat
H_3O^+	oxonium	$S_2O_8^{2-}$	persulfat
		CrO_4^{2-}	chromat
		$Cr_2O_7^{2-}$	dichromat
		NO_2^-	nitrit
		NO_3^-	nitrat
		PO_4^{3-}	phosphat
		HPO_4^{2-}	hydrogenphosphat
		$H_2PO_4^-$	dihydrogenphosphat
		CO_3^{2-}	carbonat
		HCO_3^-	hydrogencarbonat
		CN^-	cyanid
		SCN^-	thiocyanat
		CH_3COO^-	ethanoat eller acetat

E. Spændingsrækken

K Ba Ca Na Mg Al Zn Fe Pb H_2 Cu Ag Pt Au

reaktionsvillige metaller ædle metaller

F. Nogle syre-baseindikatorer



G. Regler for tildeling af oxidationstal

1. Når H er bundet til et mere elektronegativt grundstof, har H-atomet oxidationstallet +I.
2. Når O er bundet til mindre elektronegative grundstoffer, har O-atomet oxidationstallet −II. Oxidationstallet for O er −I i H_2O_2 og andre tilsvarende kemiske forbindelser, hvor to O-atomer er bundet sammen.
3. Summen af oxidationstallene er lig med formelenhedens ladning.

H. Afstemning af reaktionsskemaer for redoxreaktioner

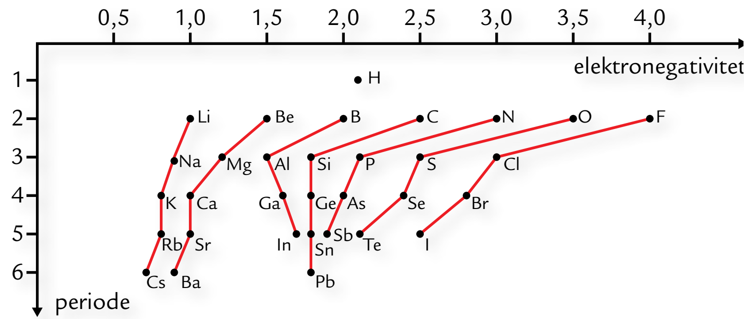
1. Opskriv reaktionsskemaets *grundelementer;* grundelementerne er de formler, som indeholder atomer, der skifter oxidationstal.
2. Find oxidationstallene for disse atomer.
3. Find ændringen i oxidationstallene for disse atomer.
4. Sæt koefficienter foran formlerne, så samlet stigning i oxidationstal bliver lig med samlet fald.
5. Kontrollér, at alle atomer undtagen H og O er afstemt.
6. Optæl ladningerne på venstre og på højre side af reaktionspilen.
7. Afstem ladninger med H^+ i sur opløsning og med OH^- i basisk opløsning.
8. Afstem H ved at tilføje H_2O og kontrollér til sidst, at O er afstemt.

I. Nogle ionforbindelsers opløselighed i vand ved 20 °C

	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}	Ag^+
NO_3^-	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
Cl^-	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	T	T
Br^-	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	T	T
I^-	L	L	L	L	L		L		L	L	T	T
SO_4^{2-}	L	L	L	L	L	L	L	L	T	T	T	T
CO_3^{2-}	L	L	L	T	T		T		T	T	T	T
OH^-		L	L	T	T	T	T	T	T	L	T	
S^{2-}	L	L	L	T	T	T	T	T	T	T	T	T
PO_4^{3-}	L	L	L	T	T	T	T	T	T	T	T	T

L betyder letopløselig, T betyder tungtopløselig, og de hvide felter angiver, at stoffet ikke eksisterer. Grænsen mellem L og T er sat ved 2 g opløst stof i 100 mL vand.

J. Hovedgruppegrundstoffernes elektronegativitet



K. Tabelværdier

Avogadrokonstanten	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Gaskonstanten	$R = 0{,}08314\ \text{L} \cdot \text{bar}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Grundstoffernes periodesystem

gruppenummer → / periodenummer ↓	1 (I)	2 (II)	3 (IIIa)	4 (IVa)	5 (Va)	6 (VIa)	7 (VIIa)	8	9 (VIIIa)	10	11 (Ia)	12 (IIa)	13 (III)	14 (IV)	15 (V)	16 (VI)	17 (VII)	18 (VIII)
1	1 1,008 **H** hydrogen																	2 4,003 **He** helium
2	3 6,941 **Li** lithium	4 9,012 **Be** beryllium											5 10,81 **B** bor	6 12,01 **C** carbon	7 14,01 **N** nitrogen	8 16,00 **O** oxygen	9 19,00 **F** fluor	10 20,18 **Ne** neon
3	11 22,99 **Na** natrium	12 24,31 **Mg** magne-sium											13 26,98 **Al** alumi-nium	14 28,09 **Si** silicium	15 30,97 **P** phosphor	16 32,07 **S** svovl	17 35,45 **Cl** chlor	18 39,95 **Ar** argon
4	19 39,10 **K** kalium	20 40,08 **Ca** calcium	21 44,96 **Sc** scandium	22 47,87 **Ti** titan	23 50,94 **V** vanadium	24 52,00 **Cr** chrom	25 54,94 **Mn** mangan	26 55,85 **Fe** jern	27 58,93 **Co** cobalt	28 58,69 **Ni** nikkel	29 63,55 **Cu** kobber	30 65,38 **Zn** zink	31 69,72 **Ga** gallium	32 72,64 **Ge** germa-nium	33 74,92 **As** arsen	34 78,96 **Se** selen	35 79,90 **Br** brom	36 83,80 **Kr** krypton
5	37 85,47 **Rb** rubidium	38 87,62 **Sr** strontium	39 88,91 **Y** yttrium	40 91,22 **Zr** zirkonium	41 92,91 **Nb** niobium	42 95,96 **Mo** molyb-dæn	43 **Tc*** techne-tium	44 101,1 **Ru** ruthe-nium	45 102,9 **Rh** rhodium	46 106,4 **Pd** palladium	47 107,9 **Ag** sølv	48 112,4 **Cd** cadmium	49 114,8 **In** indium	50 118,7 **Sn** tin	51 121,8 **Sb** antimon	52 127,6 **Te** tellur	53 126,9 **I** iod	54 131,3 **Xe** xenon
6	55 132,9 **Cs** cæsium	56 137,3 **Ba** barium	57 138,9 **La** lanthan	72 178,5 **Hf** hafnium	73 180,9 **Ta** tantal	74 183,9 **W** wolfram	75 186,2 **Re** rhenium	76 190,2 **Os** osmium	77 192,2 **Ir** iridium	78 195,1 **Pt** platin	79 197,0 **Au** guld	80 200,6 **Hg** kviksølv	81 204,4 **Tl** thallium	82 207,2 **Pb** bly	83 209,0 **Bi** bismuth	84 **Po*** polonium	85 **At*** astat	86 **Rn*** radon
7	87 **Fr*** francium	88 **Ra*** radium	89 **Ac*** actinium	104 **Rf*** ruther-fordium	105 **Db*** dubnium	106 **Sg*** seaborgium	107 **Bh*** bohrium	108 **Hs*** hassium	109 **Mt*** meitnerium	110 **Ds*** darm-stadtium	111 **Rg*** roent-genium	112 **Uub*** ununbium						
	alkalimetaller																halogener	ædelgasser

lanthanider	58 140,1 **Ce** cerium	59 140,9 **Pr** praseo-dym	60 144,2 **Nd** neodym	61 **Pm*** prome-thium	62 150,4 **Sm** samarium	63 151,0 **Eu** europium	64 157,3 **Gd** gadolinium	65 158,9 **Tb** terbium	66 162,5 **Dy** dyspro-sium	67 164,9 **Ho** holmium	68 167,3 **Er** erbium	69 168,9 **Tm** thulium	70 173,1 **Yb** ytterbium	71 175,0 **Lu** lutetium
actinider	90 232,0 **Th*** thorium	91 231,0 **Pa*** protac-tinium	92 238,0 **U*** uran	93 **Np*** neptu-nium	94 **Pu*** pluto-nium	95 **Am*** ameri-cium	96 **Cm*** curium	97 **Bk*** berkelium	98 **Cf*** califor-nium	99 **Es*** einstein-ium	100 **Fm*** fermium	101 **Md*** mende-levium	102 **No*** nobelium	103 **Lr*** lawren-cium

metal

ikke-metal

Ce fast stof ved 20 °C og atmosfæretryk

Br væske ved 20 °C og atmosfæretryk

Kr gas ved 20 °C og atmosfæretryk

Tc kunstigt fremstillet grundstof

* angiver grundstof uden stabile isotoper

atomnummer 74 · 183,9 atommasse i u afrundet til 4 cifre

kemisk symbol **W**

navn wolfram